P516371.PDF [Page: 3 of 74]

CR-2001-151

ÉTUDE DE L'ADSORPTION D'HYDROGÈNE SUR DES NANOSTRUCTURES DE CARBONE

Contrat : W7701-996092/001/XSK

Rapport présenté

à

Sylvain Désilets
Scientifique de la défense
Centre de recherche pour la défense Valcartier
2459, boul. Pie XI
Val Bélair (Québec) G3J 1X5

par

Tapan K. Bose
Institut de recherche sur l'hydrogène
Université du Québec à Trois-Rivières
3351, boul. des Forges
Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7

Septembre 2001

P516371.PDF [Page: 4 of 74]

ÉTUDE DE L'ADSORPTION D'HYDROGÈNE SUR DES NANOSTRUCTURES DE CARBONE

Contrat : W7701-996092/001/XSK

Rapport présenté

à

Sylvain Désilets
Scientifique de la défense
Centre de recherche pour la défense Valcartier
2459, boul. Pie XI
Val Bélair (Québec) G3J 1X5

par

Tapan K. Bose
Institut de recherche sur l'hydrogène
Université du Québec à Trois-Rivières
3351, boul. des Forges
Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7

Septembre 2001

Ont également contribué à ce rapport :

R. Chahine
É Poirier
D. Cossement
M.-H Bégin

SOMMAIRE

Le présent travail a comme sujet le stockage de l'hydrogène sur des nanostructures de carbone. Ces matériaux avaient fait l'objet d'études par d'autres équipes de chercheurs et démontraient apparemment des capacités de stockage d'hydrogène pouvant mener à l'utilisation pratique de ce gaz dans les véhicules automobiles. Nous avons donc étudié l'adsorption sur ces matériaux dans diverses conditions de pressions et de températures de façon à vérifier leur capacité de stockage ainsi que procéder à la caractérisation de leur surface et de leur structure cristalline. Notre approche a consisté tout d'abord à mettre au point des systèmes de mesure d'adsorption ayant suffisamment de résolution pour prendre des mesures sur les faibles quantités de nanostructures qui étaient à notre disposition. Deux systèmes de type volumétrique ont finalement été utilisés pour les mesures de stockage d'hydrogène à des pressions au-delà de 3 MPa. Un appareil volumétrique commercial *Autosorb-1* a également servi et pour les mesures d'adsorption à des pressions sous atmosphériques et pour celles des surfaces spécifiques (BET). La structure cristalline a pour sa part été étudiée sur un appareil de diffraction des rayons X (XRD). Les résultats obtenus montrent que les échantillons étudiés ne constituent pas des adsorbants très performants. En outre, les capacités de stockage mesurées étaient moindres que certaines rapportées tôt dans la littérature. Ce travail comporte un aperçu général des mécanismes d'adsorption, une revue des résultats retrouvés dans la littérature ainsi qu'une description de notre approche expérimentale. De même, il comprend nos résultats, présentés entre autres, sous forme d'un article accepté pour publication par le *International Journal of Hydrogen Energy* et la présentation d'une conférence-invité à Victoria lors de la 11^{e} Conférence canadienne sur l'hydrogène organisée par l'Association canadienne de l'hydrogène *High Pressure Gravimetric Measurement of Hydrogen Capacity in Vapour-Grown Carbon Nanofibers*. En outre, beaucoup d'efforts et de temps ont été consacrés au développement d'autres méthodes de mesures pour permettre le recoupement des résultats d'adsorption en hydrogène obtenus sur les différents échantillons. Les méthodes en cours de développement sont une méthode volumétrique basse pression avec mesure de la quantité d'hydrogène entrant dans la cellule par débitmètre massique, une méthode gravimétrique basse pression et une autre haute pression comprenant un chauffage de l'échantillon avec une lampe située à l'extérieur de la cellule de mesure.

P516371.PDF [Page: 7 of 74]

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE 2
TABLE DES MATIÈRES 3
LISTE DES FIGURES 5
LISTE DES TABLEAUX 6
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION 7
CHAPITRE 2 - THÉORIE 9
2.1. Définition de l'adsorption 9
2.2. L'adsorption physique (ou physisorption) 11
2.3. L'adsorption chimique (ou chimisorption) 11
2.4. Considérations thermodynamiques sur la physisorption 12
2.5. Cinétique d'adsorption 13
CHAPITRE 3. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS 14
3.1. Charbon activé AX-21 14
3.2. Nanofibres de carbone 15
3.3. Formation d'une nanofibre à partir d'un catalyseur [27] 15
CHAPITRE 4 - REVUE DE LA LITTÉRATURE 20
4.1. Expériences de stockage d'hydrogène sur les nanofibres de carbone 20
4.2. Expériences de stockage d'hydrogène sur les nanotubes de carbone 21
4.3 Conclusion 22
CHAPITRE 5 - APPROCHE EXPÉRIMENTALE 23
5.1. Méthode de mesure volumétrique 23
5.2. Remarques sur les quantités intervenant dans les calculs d'adsorption selon la méthode volumétrique 24
5.2.1. La mesure du volume mort 24
5.2.2. La mesure de la densité de la phase gazeuse 24
5.3. Traitement thermique 25
5.3.1. Système de dégazage par courant de gaz inerte à haute température 25
5.3.2. Dégazage *in situ* 25
5.4. Calcul des surfaces spécifiques 26
5.4.1. Le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) 26
5.5. Expériences de diffraction des rayons X 27
5.6. Systèmes de mesure volumétriques 27
5.6.1. Système volumétrique pour pressions dans la plage 0 – 3.5 MPa 28
5.6.1.1. Caractérisation du système 31
5.6.1.2. Correction pour les gradients de température 31
5.6.1.3. Correction pour le volume du pointeau de valve 31
5.6.1.4. Limitation du système due à l'étanchéité 32
5.6.2. Système volumétrique dans la plage de pressions 0 – 12 MPa 32
5.6.2.1. Étalonnage des volumes de mesure et de référence 34
5.6.2.2. Correction apportée pour le volume de valve 34
5.6.2.3. Stabilité du système 35
5.6.2.4. Qualité du vide 35
5.7. Incertitudes sur les mesures 37
5.7.1. Vérification de la justesse du banc d'essais par adsorption à vide 37

5.7.1.1. Système 0 – 3 MPa 37
5.7.1.2. Système 0 – 12 MPa 38
5.7.1.3. Mesure d'adsorption sur le charbon activé AX-21 39
5.7.1.4. Incertitudes sur les mesures de surfaces spécifiques 39
CHAPITRE 6 - RÉSULTATS 40
6.1. Caractérisation RX 40
6.2. Mesures d'adsorption 46
6.2.1. Nanofibres non traitées 46
6.2.2. Le traitement d'insertion et d'exfoliation 46
6.2.3. Les nanotubes. 49
CHAPITRE 7 - CONCLUSION 51
CHAPITRE 8 - DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES MÉTHODES DE MESURE . 53
8.1. Introduction 53
8.2. La méthode volumétrique basse pression 53
8.3. La méthode microgravimétrique 55
RÉFÉRENCES 58
Annexe 1 - Évaluation de l'adsorption selon l'approche volumétrique 61
Annexe 2 - Influence des dimensions des volumes de mesure et de référence sur la sensibilité d'un système volumétrique 63
Annexe 3 - Étalonnage des volumes de mesure et de référence du système 0 - 12 MPa...64
Annexe 4 - Incertitudes des instruments de mesure 65
Annexe 5 - Le modèle de Ono-Kondo 66
Annexe 6 - Exemple de calcul – résolution du système 0 - 12 MPa 67
Annexe 7 - Énergies et portées des interactions 69

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Comparaison du stockage par adsorption et du stockage par compression.....8
Figure 2. Densité du gaz en fonction de la distance de la surface, d'après Oscik 10
Figure 3. Photographie prise au microscope électronique (SEM) d'un échantillon de charbon activé 14
Figure 4. Nanofibres de carbone de type « platelet » observées au microscope électronique (d'après Baker).....15
Figure 5. Formation d'une nanofibre 16
Figure 6. Projections dans un plan de différentes géométries de nanofibres 16
Figure 7a et 7b. Composés non insérés (a) et insérés (b).....18
Figure 8. Système de traitement thermique 25
Figure 9. Système volumétrique habituellement utilisé pour les mesures d'adsorption....29
Figure 10. Système de mesure volumétrique modifié pour recevoir de faibles quantités d'adsorbant.....30
Figure 11. Système de mesure volumétrique pour mesures dans la plage 0 - 12 MPa.....33
Figure 12. Porte-échantillon pour mesures dans la plage 0 – 3 MPa.....34
Figure 13. Porte-échantillon pour mesures dans la plage 0 - 12 MPa 34
Figures 14a et 14b. Courbes de la densité de la phase gazeuse 36
Figure 15. Isothermes à vide à température ambiante effectuées sur le système 0 - 3 MPa avec et sans correction pour le pointeau de valve.....38
Figure 16. Spectre de diffraction par rayons X de la nanofibre Ni Cu 7/3 40
Figure 17a. Spectre R-X de nanofibres sur catalyseur Ni Cu 98/2.....41
Figure 17b. Spectre R-X de nanofibres sur catalyseur Ni Cu 98/2.....42
Figure 18. Spectre R-X de nanofibres sur catalyseur Fe Cu 7/3.....43
Figure 19. Spectre R-X de nanofibres sur catalyseur Fe pur 43
Figure 20. Isothermes d'adsorption de l'azote.....45
Figure 21. Distribution de la structure microporeuse selon le modèle DFT.....45
Figure 22. Spectres de diffraction RX des nanotubes Carbolex 49
Figure 23. Spectre de diffraction RX des nanotubes CNI 50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Résumé des propriétés de la physisorption et de la chimisorption 12
Tableau 2. Mesure à vide à température ambiante faite sur le système 0-12 MPa..... 38
Tableau 3. Comparaison des résultats obtenus sur le charbon activé AX-21 39
Tableau 4. Influence de la température d'exfoliation sur l'adsorption d'hydrogène..... 47
Tableau 5. Résultats d'adsorption obtenus sur les différents types de nanofibres..... 48
Tableau 6. Les erreurs des instruments de mesure utlisés dans le système 0-3 MPa. 60
Tableau 7. Les erreurs des instruments de mesure utlisés dans le système 0-12 MPa 60
Tableau 8. Caractéristiques des types de liaisons 64

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

L'hydrogène est un combustible propre du fait que sa transformation en travail ne génère pratiquement pas de produits dommageables pour l'environnement. En raison des répercussions environnementales néfastes qu'occasionne l'utilisation de combustibles fossiles, ce gaz est donc appelé à être de plus en plus utilisé comme source d'énergie, notamment dans les véhicules automobiles. Son utilisation demande toutefois la mise au point de nouvelles technologies, en particulier pour son stockage.

Pour des masses équivalentes, le contenu énergétique de l'hydrogène est plus grand que celui du pétrole ou du gaz naturel. Néanmoins, en considérant le volume, le coût ainsi que la capacité de charger et de décharger le réservoir, on est confronté à plusieurs obstacles liés à l'utilisation de ce gaz et de son stockage. De nouvelles technologies sont donc nécessaires afin de rendre compact, léger et énergiquement viable le moyen de le stocker. Aux États-Unis, le département de l'énergie (DOE) a établi un objectif quant à la densité d'hydrogène minimale requise pour un véhicule électrique fonctionnant à l'aide d'une pile à combustible. Selon eux, le réservoir d'hydrogène d'un tel véhicule devrait contenir environ 3.1 kg d'hydrogène afin de permettre une autonomie de 500 km. Cette quantité de gaz exige une capacité de stockage d'environ 62 kg/m^3 ou de 6.5 % de densité d'énergie gravimétrique (le rapport des masses de l'hydrogène sur le système de stockage) [1,2]. Certains tests laissent supposer que ces exigences pourraient être satisfaites dans un avenir rapproché [1-12] grâce à des mécanismes physico-chimiques tels l'adsorption ou l'absorption se manifestant sur de nouveaux matériaux à base de carbone.

Parmi les matériaux adsorbants prometteurs, on retrouve entre autres les charbons activés qui sont notamment efficaces pour le stockage du gaz naturel [32] et les nanostructures de carbone (nanotubes, nanofibres...) dont les propriétés physiques et chimiques sont encore peu connues. Le sujet de ce rapport est l'étude de la capacité d'adsorption de certaines de ces nanostructures, en particulier les nanofibres de carbones ainsi que des composés de carbone insérés et exfoliés. L'étude des nanotubes de carbone ne sera pas abordée dans le présent ouvrage du fait qu'elle nécessite un cadre expérimental différent des nanofibres et autres nanostructures étudiées. Les derniers résultats obtenus par différentes équipes de chercheurs concernant les nanotubes seront toutefois exposés dans la revue de la littérature.

Le stockage par adsorption physique

Le stockage de gaz par adsorption physique est basé sur la propriété des molécules d'un gaz de former des liens de type Van der Waals avec la surface interne d'un matériau. Ces liens ont pour effet de réduire la quantité de mouvement des molécules et, conséquemment, la pression totale du système. Cette approche permet donc, comme le montre la Figure 1, de contenir un gaz à une pression moindre que la simple compression de ce dernier. Ceci constitue un avantage majeur pour la sécurité dans le transport, particulièrement en cas d'impact avec le réservoir.

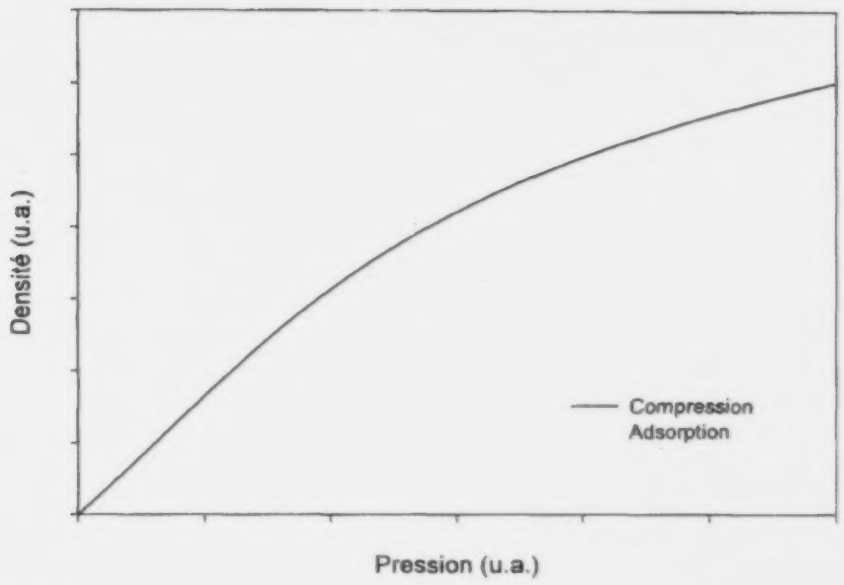


Figure 1. Comparaison du stockage par adsorption et du stockage par compression d'après [13].

Actuellement, le principal défi pour les mesures d'adsorption sur les nanostructures de carbone est lié à la faible quantité disponible de ces matériaux. En fait, avec les procédés de synthèse actuels, plusieurs types de nanostructures sont généralement synthétisés en faibles quantités allant de quelques milligrammes à quelques dixièmes de grammes. Une masse de cet ordre de grandeur nécessite une sensibilité d'appareillage que l'on ne retrouve pas sur les appareils volumétriques habituellement utilisés pour les mesures d'adsorption à des pressions au-delà de la pression atmosphérique. Nous avons donc, en premier lieu, procédé à des modifications visant à accroître la sensibilité du système utilisé pour nos mesures habituelles. Ces modifications consistaient essentiellement à réduire les volumes de ce banc d'essai afin qu'il puisse recevoir de plus petits échantillons. Néanmoins, ce système, même une fois modifié, ne convenait pas au type de mesures que nous voulions effectuer. Ces mesures nécessitaient des temps de stabilisation de plus de 20 heures et des pressions relativement élevées (~10 MPa). De telles conditions expérimentales demandent une étanchéité maximale qui ne pouvait être garantie par ce système. Un second système, conçu à l'aide de composantes d'étanchéité supérieures, a donc été réalisé spécialement pour ces mesures. Les expériences les plus significatives ont été effectuées sur ce système. En outre, les résultats présentés dans ce mémoire montreront que les nanofibres de carbone étudiées adsorbent moins de 1 % de densité d'énergie gravimétrique à 10.5 MPa et 25 °C. Ainsi, à la température ambiante, ces matériaux se comparent au mieux aux charbons activés.

CHAPITRE 2 - THÉORIE

2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est définie comme l'accroissement de la densité d'une substance dans le voisinage d'une interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, solide-liquide, liquide-liquide). Elle tire son origine du fait que les atomes ou molécules constituant la surface d'une phase ne peuvent pas, contrairement à ceux dans le volume de matière, interagir symétriquement avec leurs voisins. Conséquemment, une asymétrie dans le potentiel d'interaction se manifeste perpendiculairement à la surface de la phase, favorisant ainsi l'attraction de molécules libres présentes dans le voisinage. Ces dernières trouvent effectivement, près de l'interface, des positions énergiquement plus favorables. Le matériau formant la surface et la substance qui s'y adsorbe sont qualifiés *d'adsorbant* et *d'adsorbat* respectivement.

Pour l'adsorption solide-gaz, il n'existe pas d'interface réelle entre les deux phases; une définition de l'adsorption dans ce cas nécessite donc la supposition d'une surface hypothétique permettant de séparer les phases solide et gazeuse. On nomme communément cette surface hypothétique *surface de Gibbs*. On peut considérer que deux régions se distinguent de part et d'autre de la surface de Gibbs tel que montré à la Figure 2 : l'espace d'adsorption et une couche surfacique de l'adsorbant. Ces deux régions forment la couche interfaciale. Pour un adsorbant exposé à un gaz donné, la densité d'adsorbat dans la couche interfaciale excède celle qu'il y aurait dans un système de référence sans adsorption dans les mêmes conditions de pression et de température. Cette quantité de gaz excédentaire à proximité de la surface de l'adsorbant est qualifiée *d'excès de gaz de surface et* se traduit quantitativement comme

$$n_a = \int_{V_1} (\rho_i^s - \rho_i^g) dV + \int_{V_2} \rho_i^s dV \qquad (1)$$

où ρ_i^s est la densité locale de la substance i dans un élément de volume dV de la couche interfaciale, ρ_i^g est la densité de la substance dans la phase gazeuse, les intégrales sont évaluées sur les volumes V_1 et V_2 de l'espace d'adsorption et d'une couche surfacique de l'adsorbant respectivement.

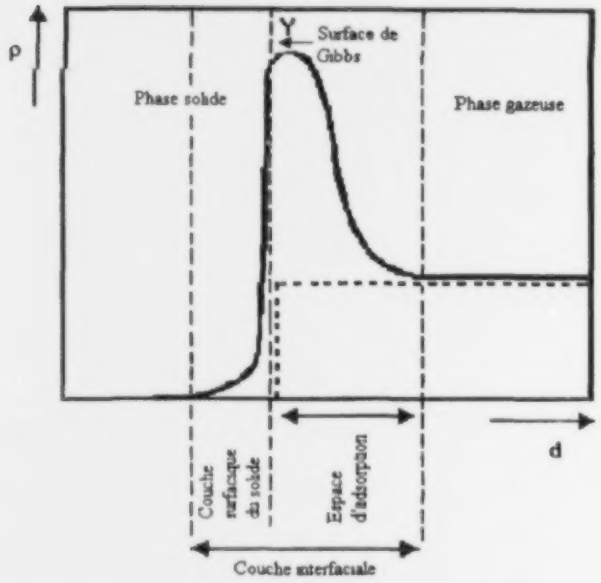


Figure 2. Densité du gaz en fonction de la distance de la surface, d'après Oscik [17].

Dans le cas de l'adsorption solide-gaz, la surface de Gibbs correspond à la surface matérielle de l'adsorbant. En conséquence, on peut supposer qu'une quantité négligeable d'adsorbat se retrouve dans la couche surfacique de l'adsorbant et le second terme de l'expression (1) peut ainsi être négligé. L'excès de gaz de surface peut donc être exprimé tel

$$n_a = \int(\rho_i^s - \rho_i^g)dV \qquad (2)$$

Notons qu'en pratique, l'excès de gaz de surface n'est pas calculable directement à partir de la relation (2), mais peut être évalué indirectement à l'aide d'une méthode appropriée. En effet, la formation de l'excès de gaz de surface se traduit par une augmentation apparente de la masse de l'adsorbant et aussi, dans un système fermé, par une diminution du nombre de molécules en phase gazeuse. Ces particularités sont à la base des méthodes de mesure couramment utilisées. On étudiera au chapitre 5 comment l'excès de gaz de surface est évalué selon la méthode volumétrique.

Les forces de liaison intervenant dans le processus d'adsorption se manifestent par des interactions de natures physiques (liaisons moléculaires) et chimiques (liaisons covalentes). De cette distinction découlent respectivement les concepts de *physisorption* et de *chimisorption*.

2.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

Dans le cas de la physisorption, l'énergie de liaison entre les molécules adsorbées et la surface est du même ordre de grandeur que l'énergie de condensation de l'adsorbat. Ces liaisons n'impliquent généralement pas de changements dans la structure interne des molécules ou atomes en interaction. Elles comportent essentiellement des forces de dispersions attractives provenant de dipôles instantanés causés par de rapides fluctuations dans les nuages électroniques des molécules ainsi que des forces répulsives provenant de l'interpénétration des nuages électroniques. Ces forces peuvent notamment être représentées par un potentiel de type Lennard-Jones de la forme générale suivante [18].

$$V = \varepsilon\left[\left(\frac{n}{n-m}\right)\left(\frac{m}{n}\right)^{\left(\frac{m}{m-n}\right)}\right]\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{m} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{n}\right] \qquad (3)$$

où ε est la profondeur du minimum de potentiel, σ est la position du zéro d'énergie et r le rayon d'interaction. Remarquons que d'autres types de forces peuvent également intervenir dans l'adsorption physique, en particulier les interactions dipôle-dipôle et dipôle induit-dipôle (voir Annexe 7). En général, l'adsorption physique donne lieu à la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées. De plus, celle-ci ne nécessite pas d'énergie d'activation appréciable et est généralement un processus réversible. Les énergies d'interaction associées à ce processus sont généralement inférieures à 40 kJ $mole^{-1}$ [23]. Les charbons activés figurent parmi les adsorbants physiques. D'autre part, Stan et Cole ont construit un modèle théorique décrivant l'adsorption physique sur les nanotubes de carbone en se basant sur la physique statistique [19,20].

2.3. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans le processus de chimisorption, l'adsorbat se lie généralement à l'adsorbant par le biais de liaisons covalentes ou ioniques. Ces forces sont de courtes portées et souvent attractives (sauf la force d'échange due au principe d'exclusion de Pauli qui est répulsive). Elles découlent essentiellement d'effets quantiques. Par exemple, les liaisons covalentes proviennent de la délocalisation du mouvement d'un ou plusieurs électrons à l'intérieur d'une molécule [21]. En outre, selon [34], une molécule est adsorbée chimiquement si sa structure électronique est perturbée de façon *significative* par le processus d'adsorption. D'ailleurs, selon ce même auteur, il n'est pas toujours possible de distinguer la physisorption de la chimisorption en raison de distorsions et de variations d'intensités dans les liaisons au cours du processus d'adsorption. L'énergie impliquée dans l'adsorption chimique est plus grande que celle impliquée dans l'adsorption physique et comparable aux énergies des réactions chimiques, soit plus de 80 kJ $mole^{-1}$ [23]. L'adsorption chimique nécessite souvent une énergie d'activation et est généralement un processus irréversible. Une seule couche de molécules adsorbées peut être formée au cours de ce processus. La chimisorption se manifesterait dans les nanofibres de carbone selon [3].

Finalement, il advient que l'énergie d'adsorption soit plus élevée que celle des liaisons internes de l'adsorbat, de sorte qu'il peut y avoir une fragmentation de l'adsorbat (adsorption dissociative). Selon certains auteurs, cette fragmentation peut être précipitée par un catalyseur métallique et contribuer ainsi à l'augmentation de l'adsorption dans certaines nanostructures [5]. Le Tableau 1 résume les propriétés de la chimisorption et de la physisorption.

Tableau 1. Résumé des propriétés de la physisorption et de la chimisorption [23].

Physisorption	Chimisorption
Enthalpie d'adsorption inférieure à 40 kJ $mole^{-1}$.	Enthalpie d'adsorption supérieure à 80 kJ $mole^{-1}$.
L'adsorption est favorisée par de basses températures.	L'adsorption se manifeste à haute température.
Accroissement de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.	Diminution de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.
La quantité adsorbée sur la surface dépend davantage de l'adsorbat que de l'adsorbant.	La quantité adsorbée sur la surface dépend autant de l'adsorbat que de l'adsorbant.
Possibilité d'adsorption multicouche.	Une seule couche peut être adsorbée.
Processus généralement réversible.	Processus généralement irréversible.
Pas d'énergie d'activation appréciable impliquée dans le processus.	Une énergie d'activation peut être impliquée dans le processus.

2.4. Considérations thermodynamiques sur la physisorption

Le processus d'adsorption physique solide-gaz ne nécessite généralement pas d'apport externe d'énergie (chaleur). Conséquemment, ce processus est qualifié de spontané et doit donc, selon les lois thermodynamiques, posséder une énergie libre négative ($-\Delta G$). Par ailleurs, si l'on admet que lors du passage de la phase gazeuse à la phase adsorbée, des degrés de liberté translationnels sont perdus, alors on déduit qu'il y a une diminution de l'entropie ($-\Delta S$). Dans ce cas, comme ΔS et ΔG sont reliés tels

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{4}$$

on conclut que la variation d'enthalpie (ΔH) doit être négative et le processus exothermique. Remarquons que l'enthalpie d'adsorption est souvent dénommée *chaleur isostérique d'adsorption* dans la littérature (avec un signe opposé). Cette quantité peut se calculer directement à partir de mesures calorimétriques ou indirectement d'après des données d'isothermes d'adsorption. Dans ce dernier cas, elle est donnée par l'expression

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{N_A} = -\frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{5}$$

où P, T et R désignent respectivement la pression, la température et la constante des gaz . Plus explicitement, cette relation peut s'écrire telle

$$(\ln P)_{N_A} = -\Delta H (RT)^{-1} + Cste. \tag{6}$$

La chaleur isostérique d'adsorption est donc calculable à partir de la pente de l'isostère d'adsorption (courbe à densité constante). En outre, elle vaut environ 5 KJ $mole^{-1}$ pour l'adsorption d'hydrogène sur le charbon activé AX-21. Ce résultat est notamment en accord avec la théorie [29].

2.5. Cinétique d'adsorption

Selon la théorie cinétique des gaz, le nombre de molécules de masse m entrant en collision avec 1 cm^2 de surface par seconde à une pression p est donné par

$$\frac{dN}{dt} = p\left(2\pi mkT\right)^{-\frac{1}{2}}. \tag{7}$$

Cette relation montre que l'adsorption est favorisée à haute pression ainsi qu'à basse température. Supposons que la probabilité qu'une molécule entrant en collision avec la surface soit adsorbée est Ω. Cette probabilité influencera le taux d'adsorption à la surface telle que

$$\textit{Taux d'adsorption à la surface} = \frac{dN}{dt} = \Omega\, p\left(2\pi mkT\right)^{-\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

La probabilité d'adhésion Ω dépend de divers facteurs. En particulier, si l'adsorption nécessite une énergie d'activation, alors seules les molécules possédant une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel peuvent être adsorbées. De plus, la probabilité qu'une molécule soit adsorbée dépend aussi de la nature de la surface. La molécule incidente à la surface possède une énergie cinétique qui doit être libérée lors de l'adsorption. Si cette énergie n'est pas dissipée rapidement par la surface, alors la molécule désorbera immédiatement. Par ailleurs, la probabilité Ω prendra différentes valeurs selon le site d'adsorption. Par exemple, dans l'adsorption chimique, une molécule ne peut s'adsorber sur un site déjà occupé, alors que dans l'adsorption physique, le nombre de couches de molécules adsorbées est variable faisant ainsi différer les propriétés des sites.

2.6. L'absorption

L'absorption, contrairement à l'adsorption, n'est pas un phénomène limité à la surface mais une réaction impliquant la pénétration de molécules de l'adsorbat à l'intérieur de l'adsorbant. Elle est difficilement distinguable de l'adsorption lors des mesures de stockage d'hydrogène. Conséquemment, à défaut d'une meilleure connaissance des mécanismes impliqués dans l'interaction nanostructure-hydrogène, le terme *adsorption* est le plus souvent employé pour désigner un gain d'hydrogène sur ces matériaux. Voir par exemple [1,9].

CHAPITRE 3. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

3.1. Charbon activé AX-21

Les charbons activés sont généralement synthétisés par séparation des substances bitumineuses (activation) du charbon brut. Ce dernier provient de la pyrolyse de matières organiques, telles le bois et les coquilles de noix, et parfois de produits synthétiques tels le caoutchouc et les plastiques. Tel qu'illustré à la Figure 3, l'activation a pour effet de créer une structure graphitique poreuse ayant une certaine capacité d'adsorption. On peut distinguer essentiellement deux types d'activation, soit l'activation physique et l'activation chimique. La première est le plus souvent effectuée par exposition du charbon brut à l'eau ou au dioxyde de carbone dans un milieu porté à haute température. La seconde se fait habituellement par imprégnation du charbon brut d'un agent réactivé suivi d'un lavage à l'eau dans des conditions de températures modérées. Les structures de graphite formées dans l'un ou l'autre des cas peuvent être arrangées plus ou moins régulièrement et posséder des surfaces spécifiques allant jusqu'à 3000 $m^2 g^{-1}$ [13].

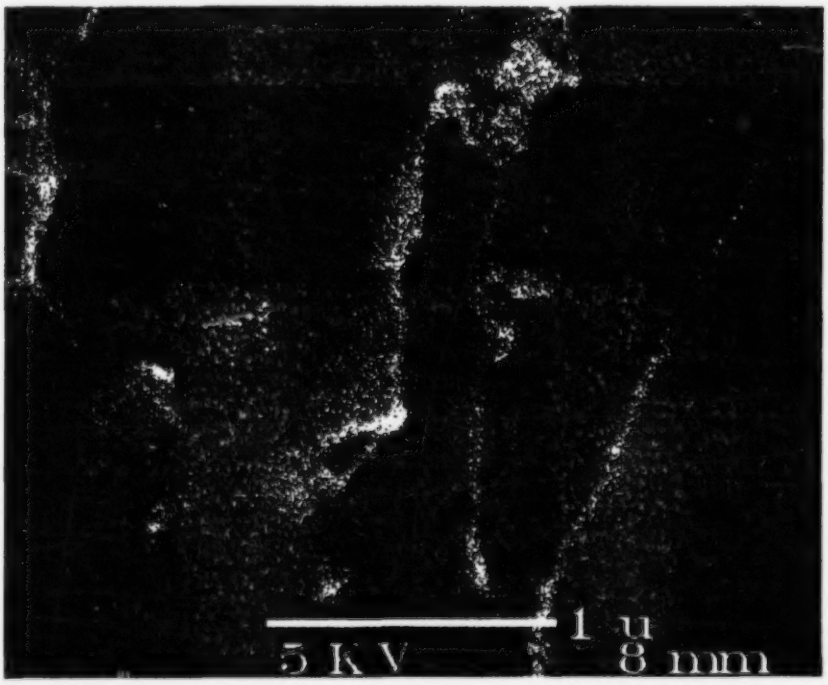


Figure 3. Photographie prise au microscope électronique (SEM) d'un échantillon de charbon activé provenant de la pyrolyse de la noix de coco.

Plusieurs expériences ont été réalisées sur le charbon activé physiquement AX-21. Ce charbon activé possède une surface spécifique de l'ordre de 3000 $m^2 g^{-1}$ et donne des résultats d'adsorption intéressants [13] à basse température (5 % masse à 77 K et 3.5 MPa), mais est nettement moins performant à température ambiante comme le montreront les résultats du Chapitre 5.

CHAPITRE 3. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

3.1. Charbon activé AX-21

Les charbons activés sont généralement synthétisés par séparation des substances bitumineuses (activation) du charbon brut. Ce dernier provient de la pyrolyse de matières organiques, telles le bois et les coquilles de noix, et parfois de produits synthétiques tels le caoutchouc et les plastiques. Tel qu'illustré à la Figure 3, l'activation a pour effet de créer une structure graphitique poreuse ayant une certaine capacité d'adsorption. On peut distinguer essentiellement deux types d'activation, soit l'activation physique et l'activation chimique. La première est le plus souvent effectuée par exposition du charbon brut à l'eau ou au dioxyde de carbone dans un milieu porté à haute température. La seconde se fait habituellement par imprégnation du charbon brut d'un agent réactivé suivi d'un lavage à l'eau dans des conditions de températures modérées. Les structures de graphite formées dans l'un ou l'autre des cas peuvent être arrangées plus ou moins régulièrement et posséder des surfaces spécifiques allant jusqu'à 3000 $m^2 g^{-1}$ [13].

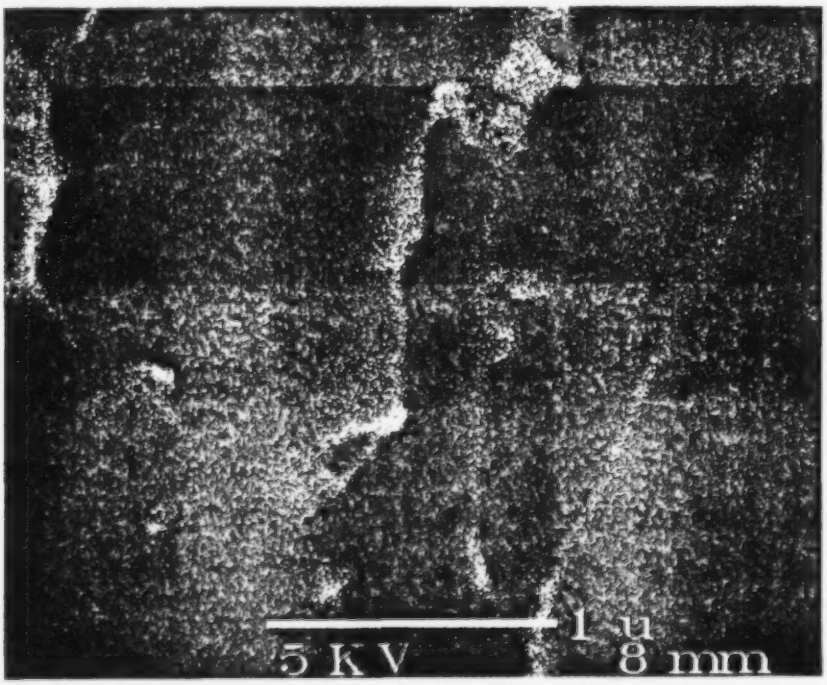


Figure 3. Photographie prise au microscope électronique (SEM) d'un échantillon de charbon activé provenant de la pyrolyse de la noix de coco.

Plusieurs expériences ont été réalisées sur le charbon activé physiquement AX-21. Ce charbon activé possède une surface spécifique de l'ordre de 3000 $m^2 g^{-1}$ et donne des résultats d'adsorption intéressants [13] à basse température (5 % masse à 77 K et 3.5 MPa), mais est nettement moins performant à température ambiante comme le montreront les résultats du Chapitre 5.

3.2. Nanofibres de carbone

Les nanofibres (Figure 4) consistent en des plaquettes de graphite disposées selon diverses orientations par rapport à un vecteur axial donné. Une propriété intéressante de ces structures est la présence d'un grand nombre de rebords aux extrémités des plaquettes pouvant hypothétiquement constituer des sites d'adsorption. Ces fibres ont des longueurs variant de 5 à 100 μm et des sections allant jusqu'à quelques centaines $Å^2$.

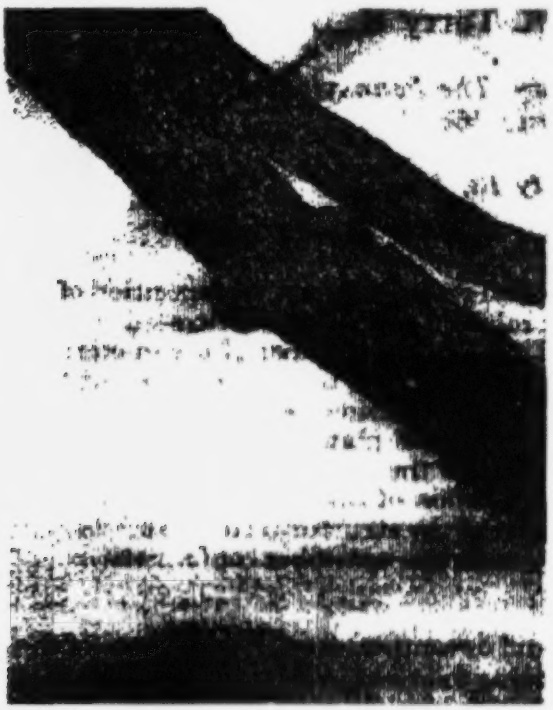


Figure 4. Nanofibres de carbone de type « platelet » observées au microscope électronique (d'après Baker). Les échantillons étudiés consistent en un enchevêtrement de plusieurs fibres.

3.3. Formation d'une nanofibre à partir d'un catalyseur [27]

Les étapes de la formation des nanofibres sont illustrées à la Figure 5. Lorsqu'un hydrocarbone est adsorbé sur une surface (A) de métal et que les conditions sont réunies pour permettre à un lien C-C de se scinder, les particules résultantes peuvent alors se dissoudre à l'intérieur même du catalyseur (B).

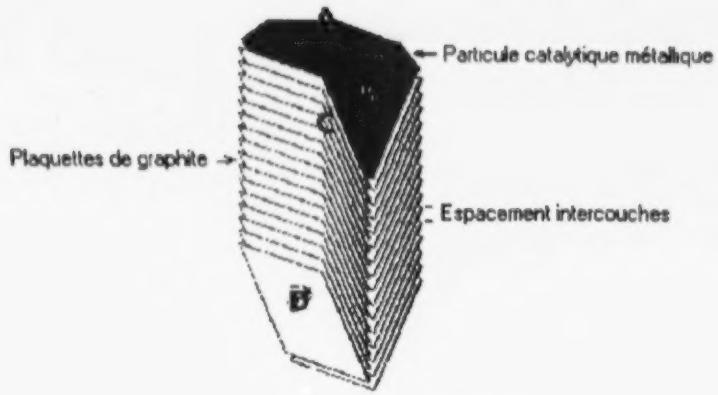


Figure 5. Formation d'une nanofibre.

Par la suite, ces molécules peuvent migrer à travers le catalyseur vers les faces et finalement précipiter à l'interface (C) pour former une nanostructure de carbone. Le degré de perfection cristalline de la fibre formée (D) est fonction du catalyseur, du gaz réactant et de la température.

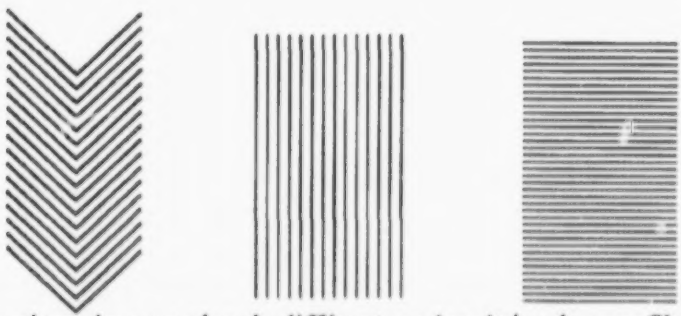


Figure 6. Projections dans un plan de différentes géométries de nanofibres.

Il existe différentes géométries de nanofibres. Par exemple, on rapporte dans la littérature des expériences menées sur des types « tubulaires », « herringbone » et « platelet » qui se distinguent par l'orientation de leurs vecteurs normaux aux plans de graphite par rapport à l'axe de la fibre. La Figure 6 représente des projections de ces structures dans un plan en deux dimensions.

Mentionnons que les nanofibres peuvent contenir des impuretés telles des résidus de catalyseur et des structures de carbone amorphe provenant de la synthèse, ou encore, des particules métalliques catalytiques dont la présence peut être favorable pour améliorer

leur capacité d'adsorption. Ces impuretés pourraient influencer certaines caractéristiques géométriques telles l'espacement et l'orientation des plans de graphite constituant la nanofibre. Finalement, les nanofibres de carbone ne doivent pas être confondues avec les nanotubes de carbone, ces derniers, de forme tubulaire, pouvant être représentés comme l'enroulement d'un plan de graphite (nanotube à simple paroi) ou de plusieurs plans de graphite disposés concentriquement (nanotube à multiple parois).

3.4. Les nanofibres utilisées dans nos expériences

Les nanofibres utilisées au cours de nos expériences ont été préparées à l'INRS par l'équipe du professeur J. P. Dodelet. La plupart de ces nanofibres ont été synthétisées par décomposition catalytique de l'acétylène ou de l'éthylène sur un catalyseur composé soit de nickel ou d'un mélange de nickel et de cuivre. Certains échantillons ont reçu des traitements supplémentaires ; des nanofibres ont été *insérées* et d'autres *exfoliées* selon des méthodes expliquées à la section 3.4.3. Les prochaines pages exposent la façon dont ces structures ont été synthétisées.

3.4.1. Préparation avec support

Cette méthode consiste d'abord à disperser un nitrate de métal sur un support constitué de gel de silicate. Par la suite, une calcination à 500°C sous oxygène ainsi qu'une réduction sous hydrogène de ce gel mène à la synthèse d'un catalyseur. Les nanofibres sont formées lorsque ce catalyseur est chauffé à 450°C sous un flux d'acétylène. Le catalyseur est soit composé de nickel ou d'un mélange de nickel et de cuivre. Les nanofibres ainsi formées contiennent des particules de catalyseurs qui peuvent être éliminées par un traitement à l'acide (mélange de H_2SO_4/HNO_3). Toutefois, elles comportent aussi le support qui lui est difficile à éliminer, ce qui constitue le principal inconvénient de cette approche.

3.4.2. Préparation sans support

Un nitrate de métal est d'abord précipité en présence de carbonate de sodium puis lavé et séché. Le précipité est par la suite oxydé sous oxygène à 500°C et réduit sous hydrogène également à 500°C. Le catalyseur ainsi formé est exposé soit à l'acétylène à 500°C ou à l'éthylène à 600°C afin d'obtenir des nanofibres. Ces deux gaz sont parfois utilisés en présence de différentes proportions de H_2 et d'Ar. Il semble en effet que la présence d'hydrogène à ce stade de la synthèse puisse influencer l'orientation des plans graphitiques et, par le fait même, la surface spécifique. Les conditions de synthèse suivantes ont été variées

-taux de nickel et de cuivre dans les catalyseurs,
-température de réaction,
-type de gaz réactif,
-temps de préparation du catalyseur.

3.4.3. Insertion et exfoliation

L'insertion consiste à introduire des composés, tels des acides et des métaux, entre les plans de graphite de la nanofibre ou d'autres formes de carbone graphitisées (voir Figure 7). Ce traitement vise à augmenter la distance interplanaire de façon à favoriser la diffusion de l'hydrogène dans la structure. L'exfoliation (désinsertion) consiste à retirer les particules insérées tout en conservant l'espacement interplanaire de la structure. Elle permet donc d'élargir l'espacement interplanaire sans que l'accès y soit limité par des particules insérées. L'exfoliation se fait par chauffage à des températures relativement hautes suivies d'un lent refroidissement de la structure jusqu'à la température ambiante. Il est d'ailleurs important que ce refroidissement soit lent afin d'éviter un resserrement des plans.

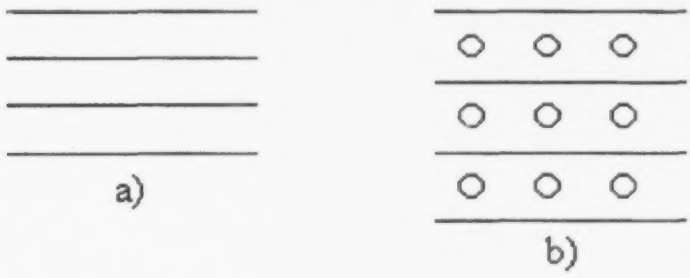


Figure 7a et 7b. Composés non insérés (a) et insérés (b). On remarque l'accroissement de l'espace interplanaire par les particules insérées.

3.5. L'adsorption dans les nanofibres de carbone

Il n'existe pas présentement de modèles théoriques pouvant expliquer adéquatement l'adsorption sur les nanofibres de carbone. L'hypothèse retenue [3,9] pour l'instant avance que les plaquettes de graphite constituant les fibres forment un ensemble de sites d'adsorption potentiels et que l'espacement entre ces plaquettes pourrait s'accroître favorisant ainsi la diffusion et l'adsorption des molécules d'hydrogène.
Il demeure maintes questions relatives aux forces participant au mécanisme d'adsorption sur les nanofibres de carbone. Entre autres, des interactions chimiques et physiques combinées pourraient bien se manifester sur ces plaquettes [3]. Certains auteurs [5] avancent aussi que l'insertion de catalyseurs alcalins pourrait augmenter la capacité d'adsorption des nanofibres. Finalement, remarquons que l'espacement entre les plaquettes de graphite est de 3.37Å alors que le diamètre cinétique de l'hydrogène est de 2.89Å. L'hydrogène pourrait donc accéder à l'espace entre les plans graphitiques.

3.5.1. Modélisation de l'adsorption dans les nanofibres de carbone

Des simulations de l'adsorption dans les nanofibres de carbone ont été réalisées par [28]. Ces auteurs ont étudié, à l'aide de simulations Monte Carlo, les effets sur l'adsorption de

variations de la forme et de la portée du potentiel d'interaction solide-fluide. Selon leurs résultats, si la forme du potentiel est maintenue constante, alors la profondeur du puits de potentiel doit être multipliée par un facteur 150 de façon à reproduire les résultats expérimentaux [3]. D'autres part, si la portée du potentiel est variée de r^{-6} à r^{-4}, alors la profondeur du minimum du potentiel doit être multipliée par un facteur 30 afin de reproduire les résultats expérimentaux cités précédemment. Finalement, dans les deux cas, les énergies de liaisons correspondent à de la chimisorption. Il n'existe donc pas, selon eux, de potentiel graphite-hydrogène physique raisonnable permettant de décrire une adsorption relativement grande telle que celle rapportée dans la littérature.

CHAPITRE 4 - REVUE DE LA LITTÉRATURE

4.1. Expériences de stockage d'hydrogène sur les nanofibres de carbone

Chambers *et al* [3] auraient obtenu des capacités d'adsorption d'hydrogène à 25°C et 12 MPa de 11 %, 45 % et 50 % masse. Leurs mesures ont été effectuées sur un appareil de type volumétrique. Ils ont, entre autres, noté qu'une partie de l'hydrogène adsorbée ne pouvait être désorbée sans un apport de chaleur, les amenant à supposer la présence d'interactions chimiques entre les nanofibres et l'hydrogène. De plus, ils expliquent la grande capacité de stockage de ces matériaux par un écartement des plans de graphite facilitant la formation d'une ou plusieurs couches d'hydrogène. Leurs résultats ont toutefois été mis en doute. Ahn *et al* [14] ont mesuré, sur un appareil volumétrique, une capacité de stockage d'environ 0.08 % masse sur des nanofibres de carbone, soit l'équivalent du graphite. Néanmoins, ils ont remarqué que ces dernières adsorbent davantage d'hydrogène par unité de surface spécifique que d'autres formes de carbone. Ils expliquent ce phénomène par des irrégularités sur la surface des nanofibres ne pouvant être détectées par les molécules d'azote utilisées lors de la mesure des surfaces spécifiques, la molécule d'azote étant plus grosse que celle de l'hydrogène.

Remarque sur la notation utilisée

La capacité d'adsorption est le plus souvent exprimée en % masse, ce qui correspond à la densité d'énergie gravimétrique (rapport de la masse de l'adsorbat sur celle de l'adsorbant) Elle est parfois aussi exprimée en L g^{-1} (rapport du nombre de litres d'adsorbat à température et pression normales sur la masse de l'adsorbant) ou en rapport H/C (nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de carbone). Dans ce document, l'adsorption sera exprimée en % masse.

Lin *et al* [5] ont mesuré une adsorption d'hydrogène variant de 14 % à 20 % masse selon les échantillons étudiés à des températures allant de 200°C à 400°C. Ils ont utilisé des nanotubes dopés au lithium ainsi que d'autres dopés au potassium pour réaliser leurs expériences. Leurs mesures ont été effectuées sur un appareil thermogravimétrique (TGA). Ces auteurs mentionnent qu'ils utilisent des nanotubes de carbone, mais, selon [9], il s'agirait plutôt de nanofibres étant donné la façon dont les échantillons sont synthétisés. Dans le cadre d'une autre publication [6], ces mêmes auteurs présentent des résultats obtenus sur des nanotubes multiparois non dopés. A l'aide d'un TGA, ils ont mesuré une capacité d'adsorption de 0.25 % masse sur ces échantillons. Ils affirment également qu'en ajustant la composition du catalyseur lors de la synthèse, il est possible de contrôler la dimension des nanotubes. Cheng *et al* [12], ont mesuré une capacité d'adsorption allant de 10 % à 13 % masse sur des nanofibres de carbone et ce, suivant une approche volumétrique. Ils ont examiné l'effet des cycles d'adsorption/désorption sur ces structures à la température de la pièce et déterminé qu'après deux cycles, la capacité de stockage diminuait à 70 % de sa valeur maximale. Ils déduisent à partir d'expériences de diffraction aux rayons X que la structure est dégradée en partie par ces cycles. Ils attribuent la forte capacité d'adsorption à une grande surface spécifique et au passage des molécules adsorbées sur cette surface vers les parties internes de la structure. Ils affirment que cette dernière est creuse et suggèrent que l'hydrogène puisse y condenser.

Yang [10] a repris les expériences menées par Lin et al et a découvert que la pureté de l'hydrogène, en particulier sa teneur en eau, peut influencer considérablement l'adsorption sur des nanofibres dopées au lithium. Dans ses expériences, il a suivi le même protocole que Lin et al, mais en changeant le gaz 99.999 % pur par le gaz 99.99% pur, ce dernier étant plus riche en eau. Il a constaté qu'en utilisant de l'hydrogène 99.999 % au lieu de 99.99 % pur, l'adsorption mesurée passe de 20 % à 2.5 % masse dans le cas des nanofibres dopées au lithium et de 14 % à 1.8 % masse dans le cas des nanofibres dopées au potassium. Son article remet donc sérieusement en doute les résultats intéressants qu'avaient obtenus Lin *et al* et montre l'importance d'éviter toute contamination de l'adsorbat par l'eau pour les mesures gravimétriques. Gupta *et al* [7] ont pour leur part mesuré une capacité d'adsorption d'hydrogène de 10 % masse sur des nanofibres de carbone et ce, à température ambiante et une pression de 12 MPa. Ströbel *et al* [11] ont mesuré le pouvoir adsorbant de différents échantillons de carbone dont des matériaux fibreux à l'aide d'une analyse gravimétrique. Ils ont trouvé une adsorption sur ces structures pouvant atteindre 1.5 % masse à température ambiante et à 12 MPa. Ils ont remarqué que les capacités d'adsorption des nanofibres étudiées n'étaient pas corrélées à leurs surfaces spécifiques, ce qui diffère des charbons activés. Ils suggèrent, à titre d'explication, que la surface mesurée par l'azote diffère de celle accessible à l'hydrogène.

Pinkerton *et al* [15] ont également repris les expériences de Lin *et al* et ont obtenu des résultats plus modestes. En effet, ils ont mesuré une adsorption d'hydrogène de 1.3 % masse à la pression atmosphérique dans le graphite intercalé au potassium à l'aide d'un appareil thermogravimétrique. De plus, ils ont trouvé qu'une faible partie du gaz adsorbé est récurable par désorption (0.2 % masse) lors d'un cyclage entre 200°C et 340°C. Ils ont, par la suite, fait des tests à l'aide d'un système volumétrique et ont mesuré une adsorption de 1.0 % masse à 0.2 MPa dont 0.28 % masse est récupérable par désorption. On retient de leurs expériences la complémentarité des approches gravimétrique et volumétrique. L'appareil volumétrique mesure de l'hydrogène disparaissant de la phase gazeuse tandis que la balance gravimétrique peut confirmer qu'une quantité similaire de gaz contribue au poids de l'échantillon. En outre, ces auteurs suggèrent fortement de prendre des précautions pour éviter la contamination lors de mesures gravimétriques. Par ailleurs, ils sont non seulement en accord avec Yang concernant les erreurs de mesure liées à la présence d'eau dans l'hydrogène utilisé mais ont aussi démontré que des changements de masse peuvent être lus sur la balance en absence d'hydrogène et d'échantillon. En fait, ils ont trouvé qu'une réaction chimique entre le catalyseur et de faibles présences d'eau et d'oxygène est à la base de ces erreurs. Finalement, mentionnons que ces auteurs ont collaboré avec nous pour la caractérisation de certains échantillons de nanofibres et ont également mesuré une capacité inférieure à 1% masse.

4.2. Expériences de stockage d'hydrogène sur les nanotubes de carbone

A.C. Dillon *et al* [1] estiment que des nanotubes peuvent adsorber entre 5 % et 10 % masse d'hydrogène. Leurs expériences ont été menées sur un échantillon de suie non purifiée ayant une masse de 1mg et contenant entre 0.1 % et 0.2 % de nanotubes. Ils ont obtenu une adsorption de 0.01 % masse sur cet échantillon à 0°C et 0.04 MPa et ont alors

émis l'hypothèse que le gaz est adsorbé seulement par les nanotubes. Par extrapolation, ils ont alors déduit une capacité d'adsorption de 5 % masse. Les auteurs avancent que le gaz condense à haute densité à l'intérieur de nanotubes à simple paroi de faibles diamètres. Leur technique TPD (Temperature Programmed Desorption) suggère que cette condensation se fait dans des conditions ne provoquant pas d'adsorption dans des matériaux mésoporeux standards. Plus récemment, ils ont mesuré dans des conditions de pression et de température ambiantes, des capacités d'adsorption allant de 3.5 % masse à 4.5 % masse sur des échantillons de nanotubes synthétisés par évaporation au laser et purifiés [2]. Et, une fois optimisés, ces échantillons atteignaient 7 % masse [35]. Ahn *et al* [16] ont obtenu une capacité d'adsorption de 8 % masse à 80 K sur des paquets de nanotubes (crystalline ropes). Ces auteurs ont déduit que l'hydrogène est d'abord adsorbé sur les surfaces externes et par la suite, pour des pressions supérieures à 4 MPa à 80 K, une transition de phase se traduisant par une séparation des tubes les uns des autres se manifesterait. Les tubes ainsi séparés donneraient l'accès du gaz à une plus grande surface. Leurs mesures ont été effectuées sur un appareil de type volumétrique. Dresselhaus *et al* [8] ont réalisé des mesures d'adsorption sur des nanotubes à simple paroi et ont obtenu une capacité d'adsorption de 4.2 % masse à température ambiante et à 10 MPa. De plus, ils ont déduit que 78.3 % de l'hydrogène adsorbé pouvait être désorbé à la pression atmosphérique et température ambiante tandis que la quantité résiduelle nécessiterait un certain apport de chaleur pour désorber.

4.3 Conclusion

Les résultats montrent que les nanotubes de carbone ont apparemment une capacité d'adsorption intéressante ce qui ne semble pas être le cas pour les nanofibres de carbone. Pour ces derniers, les résultats obtenus par les différentes équipes sont particulièrement contradictoires.

CHAPITRE 5 - APPROCHE EXPÉRIMENTALE

5.1. Méthode de mesure volumétrique

La quantité de gaz adsorbée correspond au nombre de moles d'adsorbat, n'étant plus en phase gazeuse, accumulé dans le voisinage de la surface d'un adsorbant. Tel que décrit précédemment (section 2.1), cette quantité est définie comme l'excès de gaz de surface donné par la relation (2)

$$n_a = \int(\rho_i^s - \rho_i^g)dV.$$

La densité de l'adsorbat dans l'espace d'adsorption ρ_i^s n'est pas mesurable directement et conséquemment, l'excès de gaz de surface doit être mesuré à partir de propriétés de la phase gazeuse mesurables expérimentalement. En outre, une façon de mesurer cet excès est d'évaluer la différence entre la quantité d'adsorbat en phase gazeuse retrouvée dans un volume contenant un adsorbant et la quantité qu'on observerait dans un même volume sans adsorbant. A cette fin, on utilise un système permettant de détendre un gaz entre deux volumes connus ; un volume V_r de référence et un volume V_m constituant le volume accessible au gaz à l'intérieur du porte-échantillon lorsque l'adsorbant y est présent. De cette façon, l'excès de gaz de surface peut s'écrire comme

$$n_a = \left[\sum_j^k(\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f)V_r\right] - \rho_{m,k}^f V_m, \tag{9}$$

où les indices i et f se réfèrent aux conditions avant et après expansions et ρ désigne la densité de la phase gazeuse. Le terme $\sum_j^k(\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f)V_r$ constitue le nombre total de moles ayant passé du volume V_r au volume V_m après k expansion tandis que le terme $\rho_{m,j}^f V_m$ est le nombre de moles en phase gazeuse (gaz non adsorbé) se trouvant dans V_m après ces k expansions. Ces deux termes seraient égaux dans le cas où porte-échantillon ne contenait aucun adsorbant. De même ces deux termes seraient égaux si l'échantillon n'avait aucun pouvoir d'adsorption. Dans le cas contraire, la différence entre ces deux termes correspond à la quantité de gaz adsorbée. D'autre part, cette relation peut s'écrire de façon récurrente telle que

$$n_a(j) = n_a(j-1) + (\rho_{r,j}^i - \rho_{r,j}^f)V_r + (\rho_{m,j-1} - \rho_{m,j})V_m. \tag{10}$$

Cette dernière expression ne fait plus intervenir de sommation et permet donc le calcul du nombre de moles adsorbées à partir des données d'une $j^{ème}$ expansion et de celle la précédant. C'est la relation utilisée dans le programme d'acquisition et de contrôle Labview du système de mesure automatisé. On retrouve en Annexe 1 une démonstration des relations de la méthode volumétrique.

5.2. Remarques sur les quantités intervenant dans les calculs d'adsorption selon la méthode volumétrique

Certaines quantités ont dû être évaluées à l'aide de méthodes particulières. Il s'agit du volume mort et de la densité de la phase gazeuse.

5.2.1. La mesure du volume mort

Le volume V_m, constituant le volume accessible au gaz libre à l'intérieur du porte-échantillon lorsque l'échantillon est présent, est couramment qualifié de *volume mort*. Il inclut notamment le volume entourant l'échantillon, le volume interparticulaire ainsi que celui engendré par la porosité du matériau. Une expansion avec un gaz inerte (n'interagissant pas avec la surface) permet généralement de mesurer avec suffisamment de précision le volume mort lorsque les conditions de pression et de température sont modérées. Il peut se calculer à partir des données d'une expansion par la relation

$$V_m \equiv V_{mort} = \rho_f^{-1}(\rho_i - \rho_f)V_r . \qquad (11)$$

Notons également qu'en connaissant la masse d'échantillon à l'intérieur du volume de mesure, il est possible, à l'aide de la connaissance du volume mort et du volume du port-échantillon vide, de déterminer la densité ρ de l'échantillon tel que

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{échantillon}}}{V_{\text{porte-échantillon}} - V_m}$$

Cette quantité permet entre autres de comparer la densité de l'adsorbant avec un matériau de référence connu. Dans le cas des nanofibres et du charbon activé, leur densité est systématiquement comparée avec celle connue du graphite qui est de 2.28 g ml^{-1}. S'il y avait divergence importante avec cette valeur, une vérification supplémentaire des données d'expansion permettrait parfois d'isoler un problème de mesure.

5.2.2. La mesure de la densité de la phase gazeuse

La densité de la phase gazeuse est calculée à l'aide de la loi des gaz réels

$$\rho = P(ZRT)^{-1} . \qquad (12)$$

Cette formule demande une connaissance du facteur de compressibilité Z qui dépend lui-même de la pression et de la température. Pour le calculer avec précision, le programme standardisé NIST Standard Reference Database [24] est utilisé.

5.3. Traitement thermique

Le traitement thermique des échantillons vise à libérer, par un apport de chaleur, les sites d'adsorption potentiels. En effet, nous soupçonnons la présence de contaminants adsorbés et de groupes fonctionnels pouvant restreindre l'accès à des sites d'adsorption dans les échantillons. Le chauffage des échantillons sous vide et en atmosphère neutre constitue des façons de libérer les sites d'adsorption. En particulier, on estime que des températures de l'ordre de 1000 °C auront pour effet de briser des liaisons pouvant se former entre les molécules adsorbées indésirables et la structure de carbone. Les traitements thermiques sont notamment discutés dans [4].

5.3.1. Système de dégazage par courant de gaz inerte à haute température

Ce traitement consiste essentiellement à exposer un échantillon pendant environ une heure, et ce, dans un milieu porté à 1000 °C où circule un faible courant d'hélium. Il est effectué immédiatement avant la mesure d'adsorption. Un four en céramique tubulaire et un tube de quartz à l'extrémité duquel est connectée une entrée d'hélium constituent, comme le montre la Figure 8, l'essentiel de ce système. L'échantillon est introduit dans le tube en quartz à l'aide d'une barquette à combustion en céramique. Un débit-mètre permet aussi de contrôler le courant de gaz. Après le traitement, l'échantillon dégazé est immédiatement transféré vers le porte-échantillon du système de mesure d'adsorption.

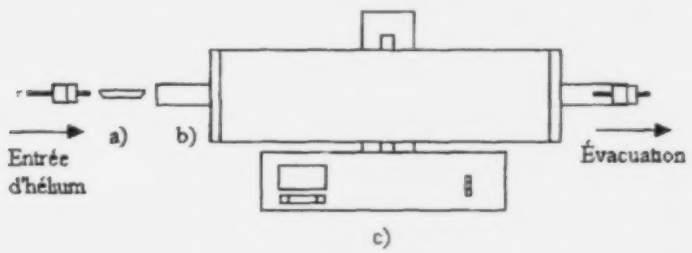


Figure 8. Système de traitement thermique : une barquette à combustion (a) contenant l'échantillon est insérée à l'intérieur d'un tube en quartz (b) dans lequel circule un courant d'hélium. Un four tubulaire (c) porte le tube en quartz à 1000 °C.

5.3.2. Dégazage *in situ*

Il est possible de dégazer l'échantillon à même le porte-échantillon servant à la mesure d'adsorption. Un filament chauffant, dont l'intensité est modulée par un contrôleur proportionnel-différentiel-intégral (PID), est enroulé autour du porte-échantillon. De cette façon, l'échantillon peut être porté* à 200°C sous vide ou en présence d'un gaz. Cette approche possède l'avantage qu'aucune contamination ne soit possible par contact de l'échantillon avec l'air.

Le porte échantillon est conçu pour supporter en théorie des températures allant jusqu'à 500°C. Toutefois, l'exposition à de telles températures n'est pas souhaitable. Des surfaces finement polies scellent hermétiquement le porte-échantillon en serrant entre elles un joint torique d'acier inoxydable. Le chauffage semble favoriser l'adhésion de ces surfaces sur le joint. L'ouverture subséquente du porte-échantillon provoquerait donc une altération de ces composantes. Cela a probablement été la cause de certaines fuites. Le chauffage (sur un nouveau porte-échantillon) se fera dorénavant à des températures inférieures (<200°C).

5.4. Calcul des surfaces spécifiques

La connaissance de la grandeur de la surface spécifique d'un matériau est particulièrement utile puisqu'elle est généralement liée à sa capacité d'adsorption [25]. La surface, associée à la porosité du matériau, forme habituellement une étendue de sites d'adsorption potentiels pouvant mener à la création d'une première couche de molécules adsorbées. La capacité monocouche n_m (en moles g^{-1}) est définie comme la quantité d'adsorbat pouvant entrer dans une couche moléculaire simple et complète sur la surface d'un adsorbant de masse unitaire (1g). Elle est liée à la surface A de 1 g d'adsorbant par l'expression

$$A = n_m a_m N_{AV}, \tag{13}$$

où a_m est la surface moyenne occupée par une molécule d'adsorbat dans la monocouche et N_{av}, le nombre d'Avogadro. On peut obtenir la capacité monocouche à partir d'une isotherme d'adsorption en interprétant cette dernière en termes quantitatifs. A cette fin, le modèle le plus couramment utilisé est sans doute celui de Brunauer, Emmet et Teller.

5.4.1. Le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

Ce modèle lie la pression p, la pression de saturation de l'adsorbat p_0, le nombre de moles adsorbées n, la capacité monocouche n_m ainsi qu'un paramètre ajustable λ par la relation suivante

$$\frac{1}{n\left[(p/p_0)-1\right]} = \frac{1}{n_m\lambda} + \frac{\lambda-1}{n_m\lambda}\left(\frac{p}{p_0}\right). \tag{13}$$

La fonction

$$f(p/p_0) = \left(n\left[(p/p_0)-1\right]\right)^{-1}, \tag{14}$$

est linéaire sur l'intervalle de pressions relatives p/p_0 compris entre 0.05 et 0.35. Elle est caractérisée par une pente *a* et une ordonnée à l'origine *b* données par

$$a = (\lambda-1)(n_m\lambda)^{-1} \qquad \text{et} \qquad b = (n_m\lambda)^{-1}.$$

Combinant ces deux expressions, on déduit la capacité de la monocouche telle

$$n_m = (a + \lambda)^{-1}. \tag{15}$$

Connaissant la section efficace de l'adsorbat a_m, on peut calculer la surface spécifique selon la relation exposée précédemment telle que

$$S_{spéc} = \frac{n_m N_{av} a_m}{Mm}, \tag{16}$$

où M est la masse moléculaire de l'adsorbat. Pour l'azote, les valeurs utilisées sont a_m =16.2 Å^2 et M=28.013 g mole^{-1}. En outre, les échantillons ayant fait l'objet de mesures de surfaces spécifiques BET, ont tous été caractérisés à partir d'isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. L'appareil utilisé pour ces mesures est de type volumétrique (Autosorb-1 de Quantachrome Co.). Notons que l'on retrouve des explications détaillées ainsi que des discussions du modèle BET dans la plupart des monographies sur l'adsorption ; voir par exemple [17,30, 34].

5.5. Expériences de diffraction des rayons X

Le but de ces tests est d'obtenir des informations complémentaires concernant la structure de certains échantillons. Ces mesures ont été effectuées sur un appareil de marque Rigaku fonctionnant selon la méthode des poudres [26]. Au cours de ces tests, les échantillons sont disposés sur une plaque de verre à l'aide de gelée de pétrole. Ce support constitué d'un matériau amorphe produit généralement un signal d'intensité négligeable en comparaison de celui d'un métal ou autre substance cristalline. Dans le cas des nanostructures, l'intensité de ce signal de diffraction est du même ordre de grandeur que celui provenant des échantillons. Par ailleurs, afin d'éviter toute confusion entre les pics, les spectres des échantillons furent corrigés en tenant compte de l'effet des supports. Les données recueillies au cours de ces expériences ont été analysées en majeure partie avec le logiciel Jade (Jade XRD Pattern Processing and Identification Version 3.0), notamment pour localiser la position des pics de diffraction.

5.6. Systèmes de mesure volumétriques

Les systèmes de mesure utilisés ont été spécialement mis au point dans le but de réaliser des expériences sur des échantillons de faibles masses. Si on veut mesurer, sans ambiguïté, la lecture de la chute de pression associée au processus d'adsorption, alors les volumes de mesure et de référence doivent être choisis de façon à ce que le volume de gaz adsorbé constitue une fraction significative du volume total du système. En particulier, la chute de pression à l'intérieur de ces volumes doit être plus grande que la résolution de la jauge de pression (voir Annexe 6). Les volumes des bancs d'essai servant à des mesures sur des échantillons de faibles masses ont donc été réduits par rapport à ceux des bancs d'essai habituellement utilisés.

5.6.1. Système volumétrique pour pressions dans la plage 0 – 3.5 MPa

Le système de mesure dans la plage de pressions 0 - 3.5 MPa (Figure 10) est dérivé du banc d'essai à larges volumes (Figure 9). Il comprend un volume de mesure de 4.67 ml et un volume de référence de 8.98 ml reliés entre eux par du tube d'acier inoxydable et des raccords Swagelok. Les températures sont prises avec des thermocouples de type T (cu-constantan), les pressions sont lues avec un transducteur Heise (0 - 3.5 MPa) et une jauge à convection Varian est utilisée pour la mesure de la pression du vide. Ces instruments, mis à part la jauge à convection, sont connectés sur un module de contrôle et d'acquisition de données National Instrument modèle SCXI-1000. Ce module, géré par un programme construit en langage Labview, permet à l'expérimentateur d'effectuer les expériences de façon manuelle ou automatisée dans un environnement Windows.

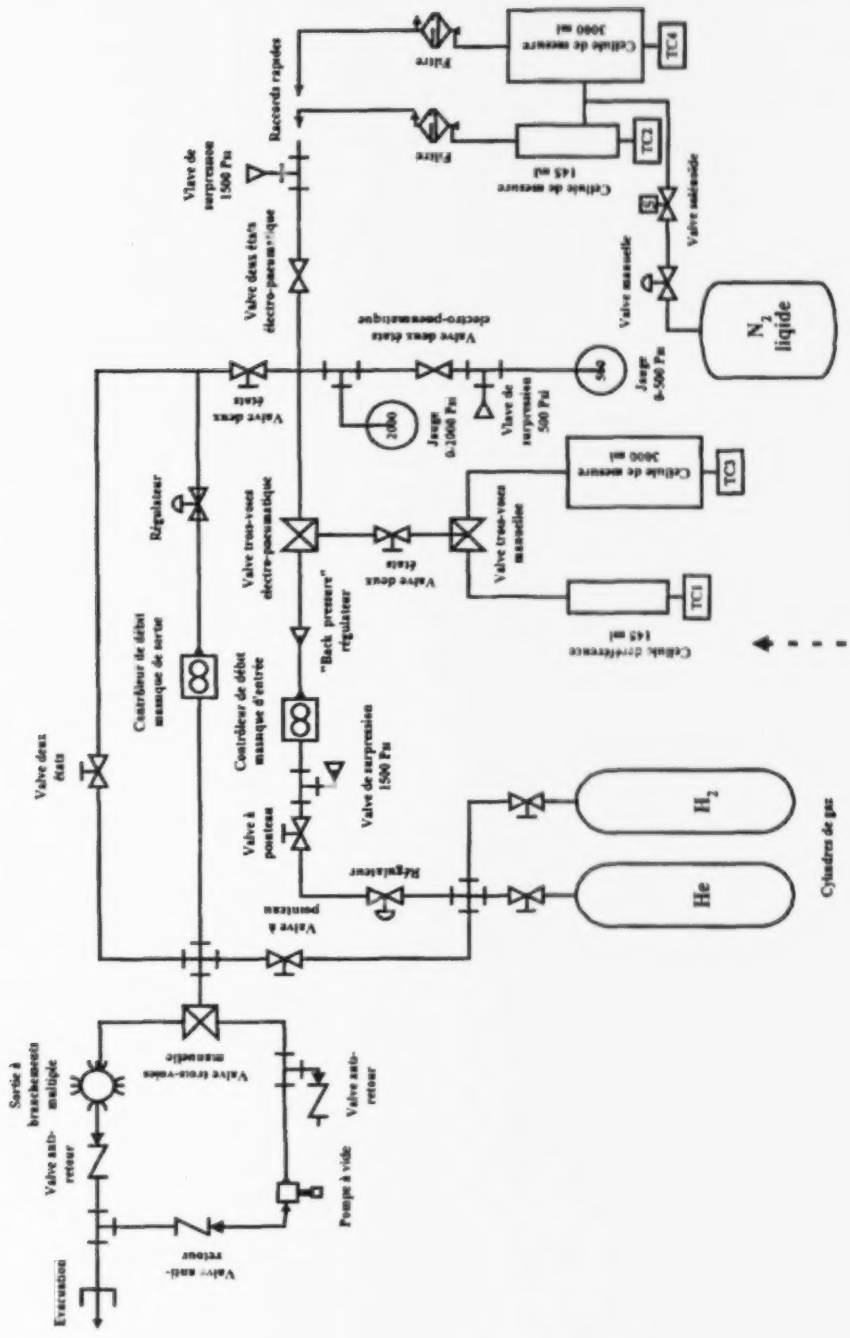


Figure 9. Système volumétrique habituellement utilisé pour les mesures d'adsorption et comprenant de larges volumes. Ce système comporte des volumes de mesure et de référence de plus de 100 ml.

P516371.PDF [Page: 34 of 74]

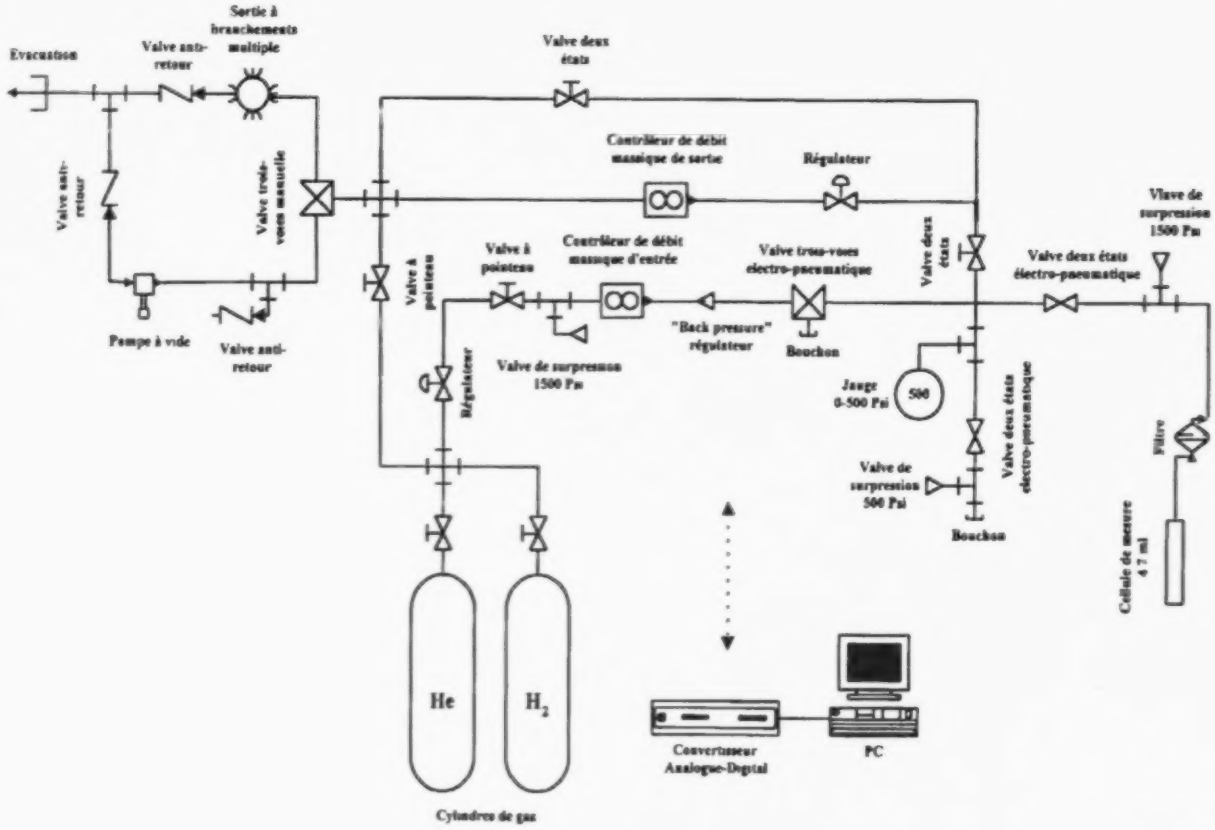


Figure 10. Système de mesure volumétrique modifié pour recevoir de faibles quantités d'adsorbant.

5.6.1.1. Caractérisation du système

Le volume de référence a été mesuré par expansion sur un *ménisque*. Cette méthode consiste à connecter (par une valve) le volume de référence sur une colonne de verre graduée dans laquelle un ménisque de savon liquide a été introduit. Un vide relativement poussé (10 mtorr) ayant été préalablement effectué à l'intérieur de la référence, l'ouverture de la valve déplace le ménisque sur une distance correspondant au volume de la référence. Pour sa part, le volume de mesure (volume mort) est évalué à chaque expérience par expansion à partir du volume de référence tel que décrit précédemment.

5.6.1.2. Correction pour les gradients de température

Le volume de mesure consiste en un porte-échantillon relié au volume de référence par un tube de faible diamètre. Si on veut abaisser, lors des mesures, la température de l'échantillon, ce n'est pas la totalité du volume de mesure qui subira ce changement de température, mais seulement celle plongée dans le milieu froid. Ainsi, il reste toujours une section exposée à l'air libre et qui adopte la température de la pièce. Le volume de mesure se retrouverait donc divisé en deux sections de températures différentes et la relation (10) déterminant le nombre de moles adsorbées peut s'écrire comme.

$$n_a(j) = n_a(j-1) + (\rho^i_{r,j} - \rho^f_{r,j})V_r + (\rho^f_{m,j-1} - \rho^f_{m,j})(V_m - \tau) + (\rho^f_{t,j-1} - \rho^f_{t,j})\tau, \qquad (17)$$

où τ désigne le volume de la partie de V_m exposé à l'air. Dans les faits, notons que τ est le volume du conduit reliant la valve d'expansion et le porte-échantillon. On a supposé un changement de température discontinu sur le conduit, ce qui n'est pas tout à fait juste (en réalité un gradient s'établit entre les deux milieux). D'autre part, une autre erreur survient lorsque le niveau du milieu froid varie (ex. évaporation de l'azote liquide). Afin de minimiser ces erreurs, une ligne de faible diamètre a été utilisée pour relier le porte-échantillon au volume de référence. Cette approche se traduit toutefois par une plus grande pression du vide résiduelle lorsque l'on pompe sur le porte-échantillon. Ceci constitue également une source d'erreur et ce problème a déjà été discuté dans la littérature [33]. Finalement, lorsque les volumes du porte-échantillon et de référence sont grands par rapport au volume de la ligne (comme c'est le cas dans le système normalement utilisé), cette erreur devient négligeable.

5.6.1.3. Correction pour le volume du pointeau de valve

Le volume du pointeau de la valve d'expansion représente une fraction non négligeable des volumes de mesure et de référence. On a d'abord déterminé sa grandeur de la même façon que le volume de référence pour ensuite l'inclure dans les calculs d'adsorption en tant que correction. Ce qui suit montre de quelle façon les calculs d'adsorption tiennent compte de cette correction.

Partant de la relation (17)

$$n_a(j) = n_a(j-1) + (\rho^i_{r,j} - \rho^f_{r,j})V_r + (\rho^f_{m,j-1} - \rho^f_{m,j})(V_m - \tau) + (\rho^f_{t,j-1} - \rho^f_{t,j})\tau . \qquad (18)$$

Les volumes associés aux densités mesurées lorsque la valve d'expansion est ouverte doivent, au total, être augmentés du volume correspondant à celui du pointeau de la valve V_p. Ainsi, cette expression (18) peut s'écrire comme

$$n_a(j) = n_a(j-1) + \rho^i_{r,j}V_r - \rho^f_{r,j}(V_r + 1/2V_p) + (\rho^f_{m,j-1} - \rho^f_{m,j})(V_m - \tau + 1/2V_p) + (\rho^f_{t,j-1} - \rho^f_{t,j})\tau . \qquad (19)$$

On augmente ainsi chacun des volumes de la moitié du volume du pointeau afin d'obtenir un volume total réaliste. Cette correction sera apparente, comme on le verra plus tard, lors de mesures isothermiques à vide.

5.6.1.4. Limitation du système due à l'étanchéité

Les connexions utilisées sur ce système sont du type « Swagelok ». Bien qu'elles soient de qualité, elles se détériorent tout de même lorsqu'elles sont assemblées et désassemblées. La connexion du volume de mesure devant être désassemblée à chaque changement d'échantillon, nous soupçonnons qu'elle occasionne des fuites. D'autres connexions pourraient également causer de faibles fuites étant donné que le banc d'essai a été modifié à quelques reprises. Les fuites associées aux connexions Swagelok sont négligeables pour un système fonctionnant dans des conditions *modérées*. Elles deviennent toutefois importantes lorsque les mesures sont prises, par exemple, à des pressions supérieures (~10 MPa), pendant des temps d'équilibre longs (~24 h) et à l'intérieur de volumes réduits (~15 ml). Ceci nous a amenés à réaliser un autre type de porte-échantillon plus robuste, pour des tests à 10.5 MPa.

5.6.2. Système volumétrique dans la plage de pressions 0 – 12 MPa

Le système de mesure utilisé dans la plage de pressions 0 - 12 MPa (Figure 11) est constitué essentiellement d'un volume de mesure et d'un volume de référence respectivement de 8.38 ml et 13.53 ml. Le volume de mesure est constitué d'un assemblage de pièces VCR comprenant un joint d'étanchéité en acier inoxydable. Ce dernier étant remplacé à chaque ouverture, les risques de fuites dues à l'usure des composantes sont substantiellement réduits. Le porte-échantillon de ce système et celui utilisé dans le système 0 - 3 MPa sont comparés aux Figures 12 et 13. Le volume de référence consiste principalement en des tubes d'acier inoxydable.

Ces volumes sont reliés entre eux par une valve d'étanchéité totale Swagelok (taux de fuite en hélium de 4×10^{-9} ml std sec^{-1} sur toutes ses composantes). Le volume de référence est également relié à une entrée de gaz par une valve de ce type. Les pressions

sont lues par un transducteur Heise 0 – 13.8 MPa connecté sur le volume de référence. Toutes ces composantes sont assemblées à l'aide de tubes d'acier inoxydable et de connexions Swagelok. Les valves sont assemblées à même une plaque d'aluminium sur laquelle est fixée une sonde de température RTD Omega. De l'hydrogène et de l'hélium ultra haute pureté (99.999 % pur) sont utilisés pour les mesures d'adsorption et de volume mort respectivement. Un vide de l'ordre 1 $\times 10^{-2}$ torr est fait dans le volume de mesure avant chaque expérience à l'aide d'une pompe turbo (Varian Turbo Mini Pumping Station). Ce vide est mesuré à l'aide d'une jauge à convection Varian. Le système a été pressurisé sous 12 MPa d'hydrogène à la température de la pièce pendant près de 80 heures et a démontré un taux de fuite inférieur à 1 psi par 24 h. De surcroît, un appareil de détection d'hydrogène de marque Crowcon sensible à ~1 ppm est connecté sur l'enceinte du banc d'essai durant les expériences.

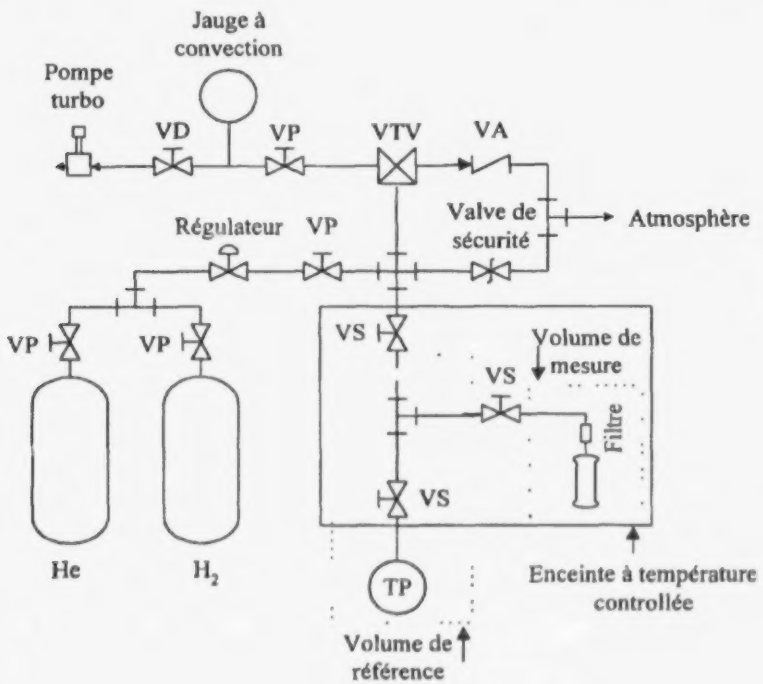


Figure 11. Système de mesure volumétrique pour mesures dans la plage 0 - 12 MPa. VD : Valve deux-états; VP : Valve à pointeau; VTV : Valve trois-voies; VA : Valve anti-retour; VS : Valve à soufflet; TP : Transducteur à pression.

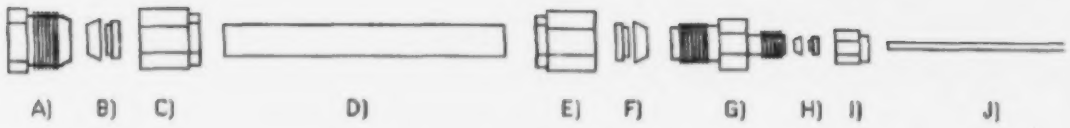


Figure 12. Porte-échantillon pour mesures dans la plage 0 – 3 MPa : (A) bouchon, (B) bagues d'étanchéité, (C) écrou; (D) tube; (E) écrou; (F) bagues d'étanchéité; (G) réducteur; (H) bagues d'étanchéité; (I) écrou; (I) tube d'acier inoxydable.

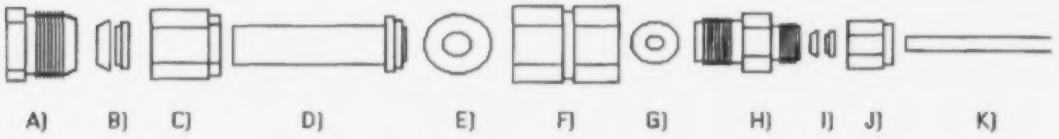


Figure 13. Porte-échantillon pour mesures dans la plage 0 - 12 MPa : (A) bouchon; (B) bagues d'étanchéité; (C) écrou; (D) tube VCR; (E) joint torique; (F) corps femelle double; (G) joint torique; (H) adaptateur VCR-Swagelok; (I) bagues d'étanchéité; (I) Écrou; (K) tube d'acier inoxydable.

5.6.2.1. Étalonnage des volumes de mesure et de référence

Les volumes de mesure et de référence ont été déterminés par expansions à l'aide d'un volume d'étalonnage selon une méthode décrite en Annexe 3.

5.6.2.2. Correction apportée pour le volume de valve

Une correction a été apportée et tient compte du gaz déplacé, après une seconde expansion, par la fermeture de la valve d'expansion. On observe en effet, après la fermeture de la valve, une augmentation de pression pouvant être associée à une quantité de gaz passant du volume de mesure au volume de référence. La quantité totale de moles de gaz envoyé après une seconde expansion peut être exprimée telle

$$n_T(2) = \Delta n_1 + \Delta n_2 - \Delta n_V, \tag{21}$$

où Δn_V étant le nombre de moles de gaz retourné dans le volume de référence lors de la fermeture de la valve. Cette quantité peut s'exprimer en fonction de la densité avant et après la fermeture de la valve comme

$$\Delta n_V = (\rho_{avf} - \rho_{apf})Vr. \tag{22}$$

Cette correction peut donc être soustraite de l'expression (9) précédente, ce qui donne

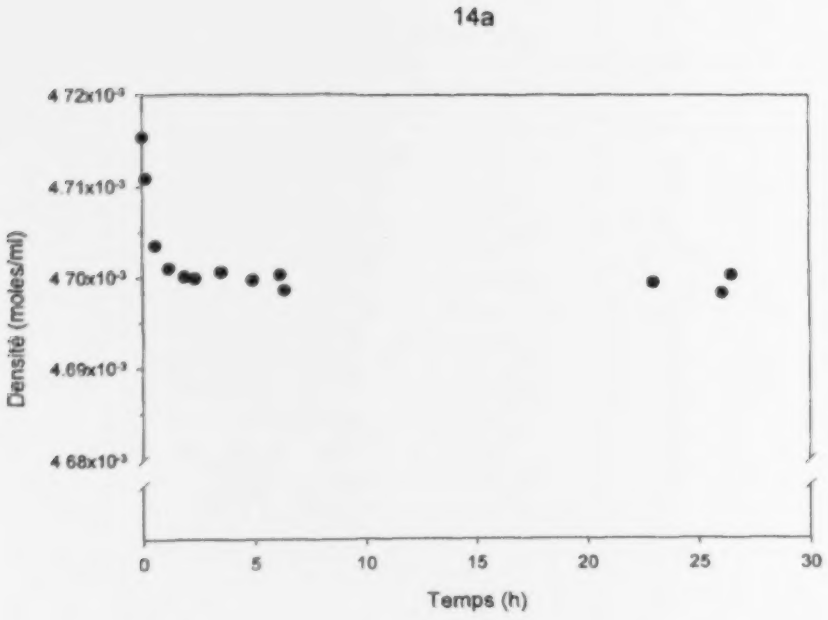
$$n_s = \left[\sum_{j=1}^{2}(\rho_{r,j}^{i} - \rho_{r,j}^{f})V_r\right] - \rho_{m,k}^{f} V_m - (\rho_{avf} - \rho_{apf})V_r .$$

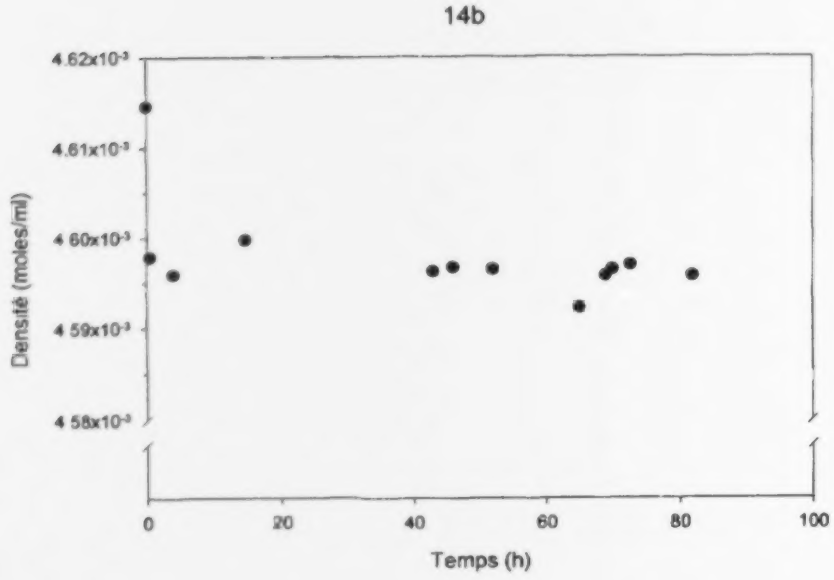
5.6.2.3. Stabilité du système

Des tests de stabilité ont été faits, en mesurant la pression et la température en fonction du temps sur le système pressurisé. La densité est calculée (NIST12) pour chaque valeur de pression et de température lue périodiquement durant un temps relativement long. Lorsque la densité sur cette période de temps ne diminue pas de façon systématique, on conclut que la quantité de gaz à l'intérieur du système est constante et que ce dernier est étanche. On a observé, en particulier, que le système 0 – 12 MPa peut maintenir, à la température de la pièce, une pression de 12 MPa pendant plus de 80 heures sans montrer de fuites importantes. Les courbes de densités en fonction du temps sont montrées aux Figures 14a et 14b.

5.6.2.4. Qualité du vide

Il importe d'effectuer un vide relativement poussé dans le volume de mesure avant les expansions, des quantités résiduelles de gaz dans ce volume pouvant mener à une sous-estimation de l'adsorption. Afin d'obtenir un vide satisfaisant, une pompe performante, des composantes étanches et un assemblage facilitant le pompage du gaz ont été utilisés. Notons que les conduits reliant les volumes à la pompe doivent être de diamètres suffisamment grands pour favoriser le pompage. En effet, l'écoulement d'un gaz est considérablement réduit lorsque le libre parcours moyen de ses molécules est du même ordre de grandeur que le diamètre du conduit (écoulement moléculaire) [31]. Dans ce cas, les molécules sont souvent en collision avec les parois du tube et ne se laissent donc pas entraîner aisément. Lorsque le libre parcours moyen est inférieur au diamètre du conduit (écoulement visqueux), les molécules ont tendance à s'entraîner les unes les autres de façon ordonnée et le taux d'écoulement est plus grand. Afin d'améliorer la qualité du pompage, le diamètre des plus petits conduits du système 0 - 12 MPa a été doublé par rapport à celui du système 0 - 3.5 MPa.





Figures 14a et 14b. Courbes de la densité de la phase gazeuse en fonction du temps autour de 12 MPa.

5.7. Incertitudes sur les mesures

La justesse d'un système de mesure volumétrique peut être estimée en effectuant des expansions sur un volume de mesure vide. En théorie, l'adsorption mesurée dans ce cas devrait être, à température constante, strictement nulle pour toute pression. Toutefois, en raison des erreurs d'instrumentation (Annexe 4), cette mesure diffère de zéro d'une certaine quantité m_{vide} correspondant à la résolution du système de mesure. L'incertitude relative sur la mesure d'adsorption liée à la résolution du système peut donc s'écrire en fonction de la masse de gaz adsorbée m_{ads} et de m_{vide} comme

$$\frac{\Delta m_{ads}}{m_{ads}} \cong \frac{m_{vide}}{m_{ads}}. \qquad (24)$$

D'autre part, la masse de gaz adsorbé est proportionnelle à la masse m_C de l'adsorbant

$$m_{adsorbée} = C \times m_C, \qquad (25)$$

où C est la capacité d'adsorption en $mg\,g^{-1}$ dépendante du type d'adsorbant mais indépendante de la masse de ce dernier . On peut donc exprimer l'incertitude relative sur la masse de gaz adsorbé comme

$$\frac{\Delta m_{ads}}{m_{ads}} \cong \frac{m_{vide}}{m_C \times C}. \qquad (26)$$

Cette quantité sera minimale lorsque la quantité d'adsorbant ainsi que sa capacité d'adsorption seront maximisées, d'où l'importance d'avoir une masse maximale d'adsorbant et de réunir les conditions favorisant l'adsorption (dégazage, vide dans le porte-échantillon avant les expansions, etc.). Ainsi, l'incertitude liée à l'état de la surface de l'échantillon sera réduite par des précautions particulières apportées lors de la manipulation des échantillons. Ces derniers seront, entre autres, dégazés à hautes températures avant les mesures d'adsorption d'hydrogène.

5.7.1. Vérification de la justesse du banc d'essais par adsorption à vide

Des tests à vide ont été effectués afin de déterminer la résolution des bancs d'essai. Voici les résultats de ces expériences.

5.7.1.1. Système 0 – 3 MPa

Des isothermes d'adsorption à la température de la pièce mesurées sur le volume de mesure vide sont illustrées à la Figure 15. On remarque dans ce cas, qu'en tenant compte de la correction pour le pointeau de la valve, l'adsorption à vide maximale mesurée est d'environ 0.02 mg d'hydrogène ; c'est l'erreur associée à la résolution du système 0 – 3

MPa. D'autre part, on note que la correction liée au pointeau réduit d'environ 90 % la valeur de l'adsorption à vide à 3 MPa.

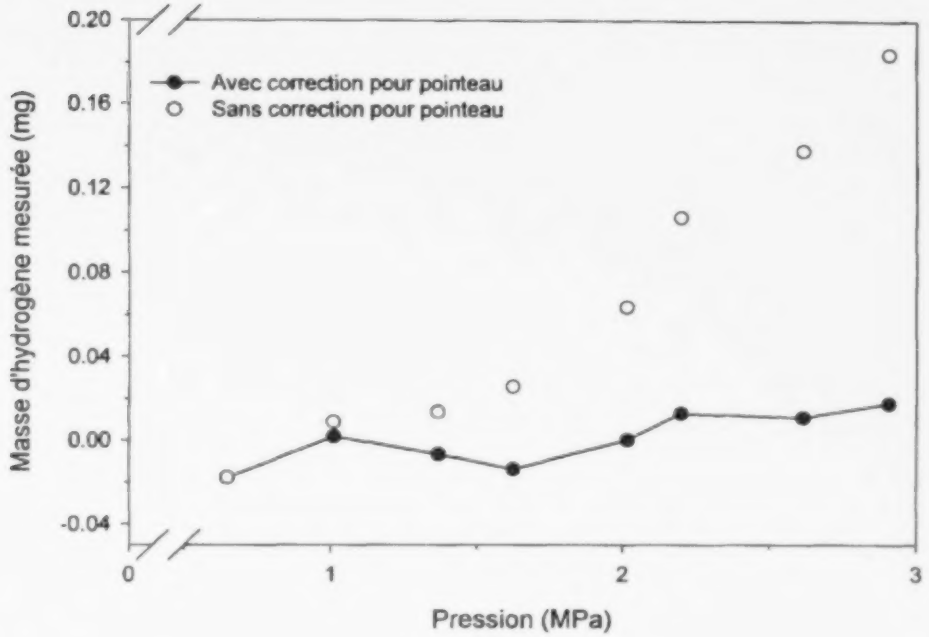


Figure 15. Isothermes à vide à température ambiante effectuées sur le système 0 - 3 MPa avec et sans correction pour le pointeau de valve.

5.7.1.2. Système 0 – 12 MPa

Sur ce système, deux expansions successives, au plus, ont été effectuées à chaque expérience. Les valeurs de l'adsorption à vide sont exposées au Tableau 2 qui suit.

Tableau 2. Mesures à vide à température ambiante réalisées sur le système 0 - 12 MPa.

Test	Adsorption mesurée à 7.5 MPa (mg)	Adsorption mesurée à 10.5 MPa (mg)
#1	-0.21	0.05
#2	-0.23	0.03

On observe que l'erreur due à la résolution à 7.5 MPa est relativement importante comparativement à celle à 10.5 MPa. À ce sujet, la jauge de pression est suspectée, puisque sa courbe d'étalonnage (régression), linéaire en général, comporte des anomalies en certains points. On attribuera néanmoins une résolution de 0.2 mg sur le système de

mesure 0 – 12 MPa pour toutes les pressions d'équilibre étant donné le nombre restreint de mesures effectuées à vide. A titre d'exemple, sur un échantillon ayant une masse typique de 0.2 g et adsorbant 0.5 % masse (5mg g^{-1}), l'incertitude relative due à la résolution peut être approximatif tel : $0.2/\{5\times0.2\}\times100 = 20$ %. Soulignons ici que cette erreur pourrait être substantiellement réduite, en particulier, si les échantillons adsorbaient davantage d'hydrogène.

5.7.1.3. Mesure d'adsorption sur le charbon activé AX-21

Des mesures d'adsorption ont également été effectuées sur le charbon activé AX-21 à l'aide des différents bancs d'essai. Comme le montre le Tableau 3, les résultats divergent entre eux d'au plus 10 %.

Tableau 3. Comparaison des résultats obtenus sur le charbon activé AX-21 autour de 3.5 MPa et 295 K sur les différents systèmes ainsi que par la méthode de Ono-Kondo. On retrouve en Annexe 5 les équations de Ono-Kondo utilisées pour la simulation de l'adsorption [29].

Banc d'essais - Méthode	Adsorption mesurée (mg g^{-1})
Montage pour gros volumes	2.94
Montage pour pressions dans la plage 0 - 3.5MPa m=0.72g	2.90
Montage pour pressions dans la plage 0 - 3.5MPa m=0.25g	2.92
Montage pour pressions dans la plage 0 - 12MPa	2.8 (après 10 min.) 3.0 (après 14.5 h.)
Ono-Kondo [29]	2.7

5.7.1.4. Incertitudes sur les mesures de surfaces spécifiques

Les incertitudes sur les surfaces spécifiques proviennent à la fois de l'instrument de mesure et de l'approche employée, cette dernière ne s'appliquant pas nécessairement aux échantillons utilisés. En effet, les isothermes d'adsorption servant au calcul des surfaces sont effectuées avec de l'azote, dont la dimension moléculaire est supérieure à celle de l'hydrogène. De ce fait, on peut supposer que l'azote ne pourrait se propager dans certains pores de faibles dimensions, ce qui ferait différer les surfaces accessibles à ces molécules. Cela pourrait expliquer que les surfaces spécifiques ne soient pas corrélées à l'adsorption mesurée (voir article). Dans ce contexte, l'erreur sur les surfaces sera estimée à ±10 %. d'après [30]

CHAPITRE 6 - RÉSULTATS

6.1. Caractérisation RX

Les spectres RX nous renseignent sur la manière dont les plans de graphite sont empilés, un pic (002) large correspondant à un empilement en arêtes de poisson et un pic (002) étroit correspondant à un empilement en plateaux. Les spectres RX nous renseignent également sur la présence résiduelle des catalyseurs, présence qui dépend du traitement chimique ou thermique appliqué au nanofibres après leur production.

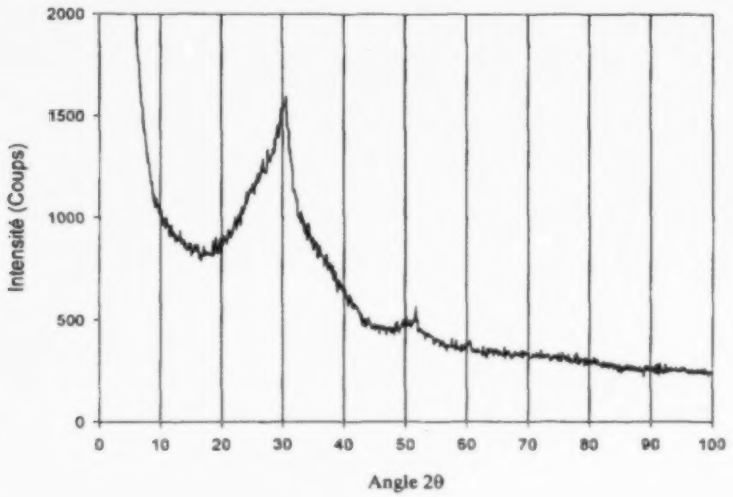


Figure 16. Spectre de diffraction par rayons X de la nanofibre Ni Cu 7/3.

Les nanocristaux utilisés comme catalyseur pour la croissance des nanofibres sont des alliages Ni Cu ou Ni Fe de composition variable. Les premières fibres analysées ont été produites sur des nanocristaux Ni Cu dont la composition atomique variait de 5/5 à 8/2. Ces nanofibres se caractérisent par un taux de croissance élevé et également par un bon rendement par rapport à la quantité de catalyseur. La figure 16 représente un spectre de diffraction par rayons X typique de ce genre de nanofibres.

Les nanofibres étant un empilement de plans de graphite, il est logique de comparer leur spectre de diffraction par rayons X avec le spectre du graphite qui a une structure hexagonale. Habituellement, les nanofibres émettent un pic important pour un angle 2θ proche de 30 degrés correspondant au plan (002) et des pics de plus faible intensité pour des angles proches de 50 degrés et 60 degrés, correspondant aux plans (100), (101) pour le premier angle et (102) pour le dernier angle. L'interprétation du pic (002), celui qui nous intéresse le plus d'ailleurs est relativement facile. Par contre l'interprétation des autres pics est plus laborieuse, car ils peuvent être confondus avec les pics provenant des nanocristaux Ni Cu si ceux-ci sont en quantité suffisante. Ainsi, le spectre de diffraction

par rayons X du nickel, qui a une structure cubique, présente un pic correspondant au plan (111) à 52.16 degrés, un pic correspondant au plan (200) à 61.02 degrés et un pic correspondant au plan (220) à 91.77 degrés. Les pics correspondant à un alliage Ni Cu sont légèrement décalés vers la gauche, étant donné la miscibilité complète de ces deux éléments et la plus grande dimension des atomes de cuivre. Ainsi, la petite pointe située entre 51 et 52 degrés pourrait provenir des nanocristaux. Contrairement au spectre du graphite, les pics correspondant aux plans de ces nanofibres sont plus larges, à cause d'un empilement des plans (002) moins régulier et d'un empilement des plans en arêtes de poisson (herringbone).

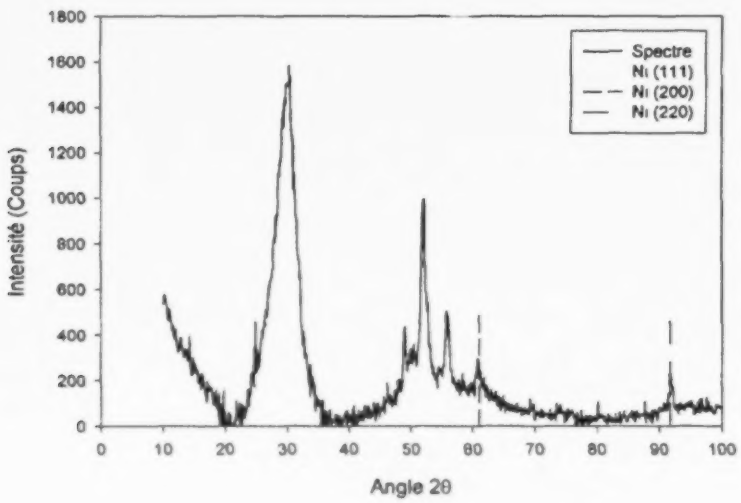


Figure 17a. Spectre R-X de nanofibres sur catalyseur Ni Cu 98/2.

D'autres nanocristaux Ni Cu, mais à teneur élevée en nickel, 98/2 ont également été utilisés comme catalyseurs. Dans ce cas ci la croissance des fibres est beaucoup plus lente, de même que leur rendement. Le spectre de diffraction par rayons X émis par ces nanofibres est sensiblement différents des spectres émis par les premières nanofibres (figures 17a et 17b). Outre les pics correspondant aux nanofibres, il y a en plus des pics correspondant au nickel (figure 17a) et au carbure de nickel (figure 17b).

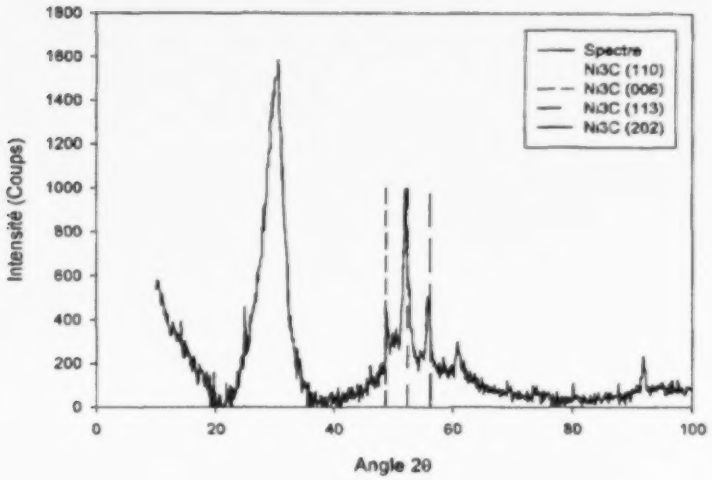


Figure 17b. Spectre R-X de nanofibres sur catalyseur Ni Cu 98/2.

La netteté des pics correspondant au nickel signifie une quantité de nanocristaux relativement importante par rapport aux nanofibres. La présence de Ni_3C signifie que lors de la diffusion des atomes de carbone au travers des nanocristaux pour aller participer à la croissance des nanofibres, une partie de ceux-ci ont formé des carbures avec le nickel. La conséquence est un ralentissement de la diffusion des atomes de carbone au travers du catalyseur qui aboutit finalement à une passivation de celui-ci et un arrêt de la croissance des nanofibres. Les fibres dont les spectres de diffraction par rayons X sont représentés sur les figures 17a et 17b ont été synthétisées à une température de 520 °C. Les spectres R-X des mêmes fibres, mais produites à une température de 600 °C, montrent uniquement les pics caractéristiques du carbure de nickel en plus des pics caractéristiques de la nanofibre. Cet ajustement de la température augmente le taux de croissance des nanofibres.

Un autre type de catalyseur à base de Fe Cu dans une proportion atomique 7/3 a également été utilisé. Comme pour le cas précédent, le taux de croissance, de même que le rendement sont faibles. Le spectre de diffraction par les rayons X montrent la présence de carbure de fer (Fe_3C) et il est probable que la présence de cet élément soit la cause de la faible production de nanofibres comme le Ni_3C. Sur la figure 18 tous les pics correspondant à la structure orthorhombique du Fe_3C n'ont pas été signalés, parce que trop nombreux. Un traitement thermique à 1000 °C ne permet pas de se débarrasser de cet élément. Sur la figure 18, nous remarquons également que les pics émis par les nanofibres sont plus étroits que sur les figures 16 et 17. C'est probablement la conséquence de l'orientation des plans de graphite qui dans ce cas-ci sont quasi perpendiculaires à l'axe de la nanofibre. Cette structure en plateaux provient de l'orientation des plans des nanocristaux sur lesquels se fait la croissance des fibres. Selon

la littérature, la structure d'empilement en plateaux devrait donner de meilleurs résultats au niveau de la capacité de stockage en hydrogène.

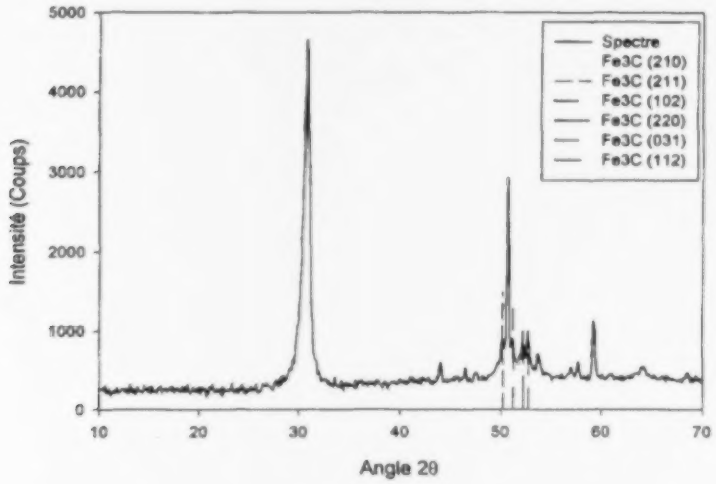


Figure 18. Spectre R-X de nanofibres sur catalyseur Fe Cu 7/3.

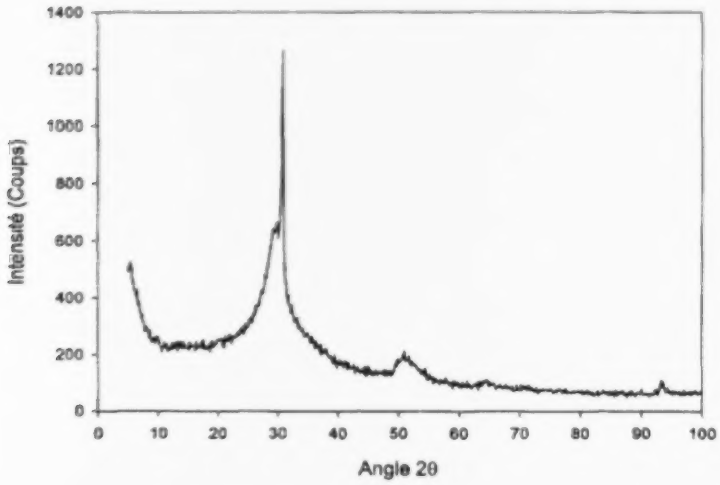


Figure 19. Spectre R-X de nanofibres sur catalyseur Fe pur.

Des nanofibres ont également été produites sur des catalyseurs en fer pur. À partir du spectre représenté à la figure 19, nous pouvons conclure que les fibres obtenues sont

probablement un mélange de nanofibres présentant des empilements en arêtes de poisson et en plateaux.

La position du pic correspondant à la diffraction du plan (002) permet de calculer leur distance interplanaire en utilisant la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

λ : longueur d'onde de la raie K_α du cobalt : 1.788965 Å
d : distance interplanaire
θ : angle d'incidence et de diffraction

Toutes les nanofibres produites sur les différents catalyseurs ont une distance interplanaire semblable, 3.43 – 3.44 Å, valeur identique à celles mentionnées dans les publications. Cette distance est légèrement supérieure à la distance interplanaire des plans de graphite, 3.36 Å, mais insuffisante pour permettre l'insertion d'hydrogène, sauf en utilisant des moyens mécaniques (pression), chimiques ou thermiques destinés à écarter les plans (002).

Comme nous le verrons plus tard, les fibres ont des surfaces spécifiques pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. De telles surfaces spécifiques ne sont possibles que moyennant l'écartement d'un nombre suffisant de plans de graphite. Pour avoir une surface spécifique mesurable par la technique de mesure d'adsorption de l'azote, les plans de graphite doivent avoir un écartement minimum correspondant à un angle 2θ compris entre 6 et 7 degrés, difficilement détectable par analyse RX, étant donné que le début de l'analyse est fixé à un angle 2θ de 5 degrés. Nous avons alors sélectionné quelques échantillons pour en établir l'isotherme d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide et à partir de ces données expérimentales déterminer l'écartement des plans de graphite avec le modèle DFT (Density Functional Theory).

Sur la figure 20, nous avons représenté les isothermes d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide pour différents échantillons. Des nanofibres produites sur un catalyseur NiCu de composition atomique 7/3 (NiCu73), les mêmes nanofibres, insérées avec l'acide sulfurique (H_2SO_4), le brome (Br_2), ou avec les deux éléments et exfoliées à une température comprise entre 600 et 800 °C sous vide. Une dernière nanofibre a été insérée avec l'acide sulfurique, mais exfoliée sous courant d'air à une température de 300 °C. Sur la figure 21, nous avons représenté la distribution de la structure microporeuse des échantillons de nanofibres. Dans ce cas-ci, l'abscisse correspond à la distance entre les plans de graphite qui sont suffisamment écartés pour laisser pénétrer les molécules d'azote. La combinaison des deux analyses, rayons X et mesure d'adsorption de l'azote, nous indiquent que les nanofibres seraient constituées d'un empilement de plans dont la plus grande partie a un écartement de 3.43 Å, tel que déterminé par les rayons X et les plans restants sont écartés d'une distance plus importante, entre 7 et 14 Å, telle que montrée sur la figure 21. Il est utile de rappeler que ces dimensions correspondent à une distance entre les plans prise centre à centre, et que si

tous les plans de graphite étaient écartés, la surface spécifique serait de l'ordre de 2600 m^2/g.

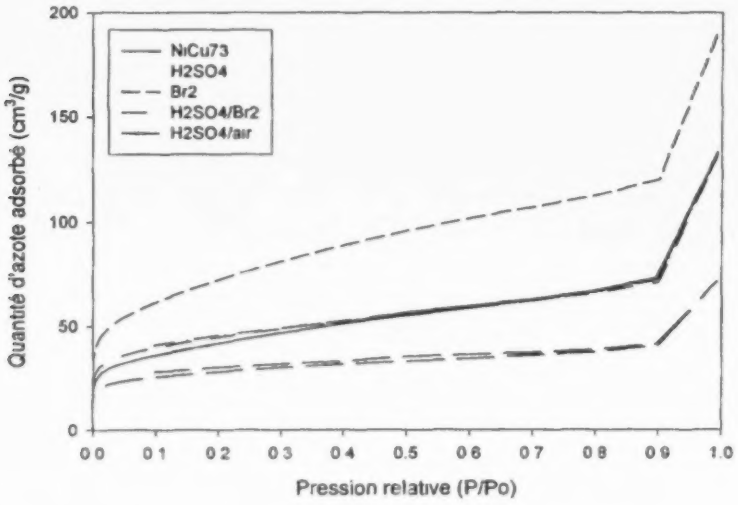


Figure 20. Isothermes d'adsorption de l'azote.

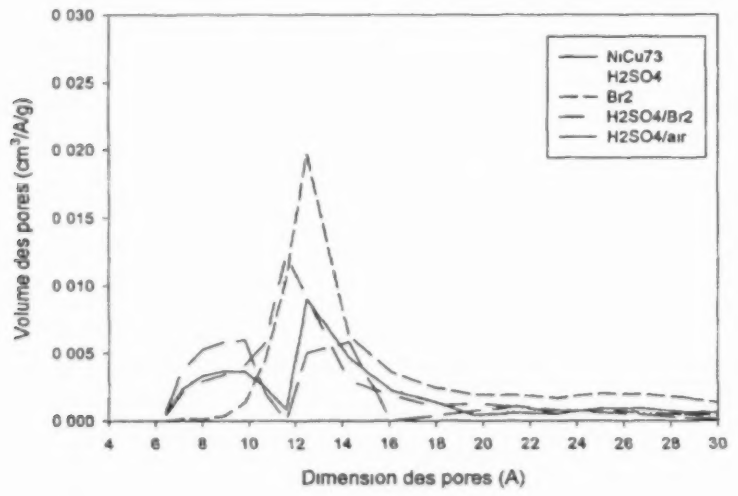


Figure 21. Distribution de la structure microporeuse selon le modèle DFT.

6.2. Mesures d'adsorption

6.2.1. Nanofibres non traitées

Avant tout traitement chimique, la surface spécifique de ces échantillons a été mesurée, de même que leur capacité de stockage en hydrogène (tableau 3). Avant leur analyse, les échantillons ont subi un traitement thermique à une température de 200 °C ou de 1000 °C sous pompage (va) ou sous un courant d'hélium (He). Pour les calculs de l'adsorption, les données de températures et pressions sont enregistrées à une pression de l'ordre de 7 MPa (expansion #1) et à une pression de l'ordre de 10 MPa (expansion #2).

Un traitement thermique sous vide à différentes températures, entre 200 et 1000 °C, a été effectué sur les nanofibres obtenues sur un catalyseur Ni Cu 7/3 sans amélioration de leur capacité de stockage et sans variation de leur spectre de diffraction par rayons X. Le traitement a 1000 °C a provoqué la vaporisation du cuivre présent dans les nanocristaux. N'oublions pas de mentionner que les échantillons analysés dans le tableau 5 contiennent encore une certaine quantité de nanocristaux, tel que démontré par la caractérisation par diffraction R-X, qui induisent une erreur dans les valeurs calculées, surface spécifique et adsorption en hydrogène. Il est impossible de chiffrer avec exactitude la proportion de nanocristaux par rapport à la masse totale de l'échantillon. Un traitement thermique à 1000 °C et sous vide a cependant permis de se débarrasser d'une partie des nanocristaux par évaporation.

6.2.2. Le traitement d'insertion et d'exfoliation

Le traitement d'insertion et d'exfoliation est une opération chimique et thermique destinée à favoriser l'intercalation de l'hydrogène entre les plans de graphite. Comme agent d'insertion, nous avons utilisé l'acide sulfurique (H_2SO_4) et le brome (Br_2), soit comme élément unique, soit en combinaison. Le traitement d'exfoliation consiste à chauffer l'échantillon pour le débarrasser de l'agent d'insertion tout en essayant de laisser les plans de graphite écartés. Les échantillons étaient intercalés à l'INRS-Énergie pour être ensuite traités thermiquement à l'IRH. Le traitement d'exfoliation consiste à chauffer l'échantillon placé dans un tube de quartz relié à un système de pompage. Des pastilles d'hydroxyde de potassium (KOH) étaient placées à la sortie du tube en quartz pour retenir l'élément exfolié, acide sulfurique et / ou brome sous forme de sel et une trappe à azote liquide retenait l'humidité provenant des nanofibres ou de la réaction avec le KOH.

Les premiers tests d'insertion et d'exfoliation ont été effectués sur des nanofibres produites sur des catalyseurs Ni Cu 73. La quantité initiale de nanofibres avant le traitement complet était de 900 g. Lorsqu'il y a insertion, il y a un gain en masse de la fibre séchée et le spectre de diffraction par rayons X montre un pic correspondant au plan (002) beaucoup moins intense, à cause probablement de la présence d'acide entre les plans (002). Différentes températures d'exfoliation ont été utilisées et la quantité restante de nanofibres était pesée avant d'être caractérisée par les différents appareils. Après le traitement d'exfoliation, le spectre de diffraction par rayons X montrait à nouveau un pic

correspondant au plan (002) plus intense, et plus aucun pic qui corresponde aux nanocristaux.

Tableau 4 : Influence de la température d'exfoliation sur l'adsorption d'hydrogène.

Température	Poids	Surface Spécifique	Expansion #1		Expansion #2	
(°C)	(mg)	(m^2/g)	Pression	Adsorpt.	Pression	Adsorpt.
			(MPa)	(% poids)	(MPa)	(% poids)
150	958	-	-	-	-	-
300	466	27	7.17	-	9.96	-
600	330	302	7.09	0.11	9.86	0.23
800	418	258	6.99	0.11	9.74	0.18

La deuxième colonne du tableau 4 renseigne la masse des nanofibres à la sortie du traitement d'exfoliation. À la lecture de cette colonne, nous constatons que le traitement d'insertion et d'exfoliation consomme au moins la moitié en masse de la quantité de nanofibres traitées. Pour évacuer l'acide sulfurique, une température de 300 °C est suffisante, mais pour que le traitement soit efficace, une température de 600 °C est nécessaire pour récupérer la surface spécifique initiale. Nous constatons également qu'il y a une amélioration des capacités d'adsorption en hydrogène sans augmentation importante de la surface spécifique. Le traitement d'intercalation et d'exfoliation semble faciliter l'insertion de l'hydrogène entre les plans de graphite sans augmentation significative du nombre de plans de graphite écartés. Il est possible que ce traitement ait débarrassé les nanofibres d'impuretés comme le carbone amorphe.

Les tests suivants ont été effectués avec les autres éléments d'intercalation et également sur des nanofibres produites sur d'autres catalyseurs. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 5. Dans la première colonne, nous avons indiqué le catalyseur utilisé pour la croissance de la nanofibre, ainsi que le traitement thermique appliqué. Dans la deuxième colonne, nous avons représenté la surface spécifique de l'échantillon dont nous avons mesuré la capacité d'adsorption en hydrogène. Les nanofibres insérées et exfoliées proviennent de lots de production différents, et dans le cas des nanofibres produites sur catalyseur Ni Cu 73, la surface spécifique de ces fibres non traitées varie de 150 à 300 m^2/g.

La première colonne du tableau 5 nous renseigne sur le catalyseur utilisé pour la croissance de la nanofibre et sa composition atomique, ainsi que le traitement thermique appliqué sur les nanofibres, température du traitement sous vide (va), sous un courant d'hélium (He) ou sous un courant d'air (air).

Les échantillons obtenus sur catalyseur Fe Cu de composition 7/3 et Ni Cu de composition 98/2 présentent un empilement des plans de graphite en plateaux (pic RX (002) étroit). Une telle structure ne semble pas favoriser une meilleure capacité d'adsorption en hydrogène.

Tableau 5 : Résultats d'adsorption obtenus sur l'ensemble des nanofibres.

Échantillon	Surf.Sp.	Expansion #1		Expansion #2		Dens.Surf.Sp
	(m^2/g)	Pression	Adsorpt.	Pression	Adsorpt.	(mg/m^2)
		(MPa)	(% pds)	(MPa)	(% pds)	
Échantillons non traités						
NiCu 7:3/1000va	146	7.6	0.10	10.7	0.10	0.007
FeCu 7:3/1000He	84	7.4	< 0.05	10.2	< 0.05	
NiCu 98:2/200va	228	6.7	0.01	9.3	0.01	
NiCu 98:2/1000va	*	6.2	0.05	8.6	0.08	
NiCu 9:1/600va	59	*	*	*	*	
Échantillon lavé avec HNO_3						
NiCu 7:3/800va	246	6.1	0.03	8.5	0.03	0.001
Échantillons insérés avec Br_2 et exfoliés						
NiCu 7:3/va	130	7.2	< 0.05	9.9	<0.05	
NiCu 7:3/150va	130	7.2	< 0.05	9.7	< 0.05	
NiCu 7:3/300va	254	7.0	0.02	9.5	0.04	0.002
NiCu 7:3/1000va	150	5.9	0.09	8.3	0.11	0.007
Échantillons insérés avec H_2SO_4 et exfoliés						
NiCu 7:3/300va	27	7.2	< 0.05	10.0	< 0.05	
NiCu 7:3/600va	302	7.1	0.11	9.9	0.23	0.008
NiCu 7:3/800va	258	7.0	0.11	9.7	0.18	0.007
NiCu 7:3/1000va	140	7.5	0.04	10.5	0.13	0.009
NiCu 7:3/300air	99	6.2	< 0.05	8.6	< 0.05	
NiCu 98:2/800va	142	6.9	0.02			0.001
FeCu 7:3/600va	209	6.2	< 0.05	8.6	< 0.05	
FeCu 7:3/1000va	150	6.9	< 0.05	9.6	0.02	0.001
Échantillons insérés avec H_2SO_4 / Br_2 et exfoliés						
NiCu 7:3/500va	253	6.8	0.08	9.4	0.13	0.005
NiCu 7:3/800va	286	6.7	0.10	9.3	0.14	0.005
NiCu 7:3/1000va	149	5.9	0.11	8.2	0.16	0.011
Échantillons insérés avec Br_2 / H_2SO_4 et exfoliés						
NiCu 7:3/600va	260	6.1	0.16	8.5	0.20	0.008
NiCu 7:3/800va	264	6.0	0.19	8.4	0.25	0.009
NiCu 7:3/1000He	*	7.5	0.09	10.5	0.33	

**: échantillon non analysé.*

Précision : surface spécifique ± 5%, adsorption H_2 : ±0.05% pds.

Comme les nanofibres obtenues sur catalyseur Ni Cu ont des surfaces spécifiques variant de 150 à 300 m^2/g selon les lots analysés, nous nous sommes basés sur la quantité d'hydrogène adsorbé par unité de surface spécifique ou la densité de surface spécifique (mg/m^2) pour évaluer l'influence du traitement d'insertion et d'exfoliation. Sauf dans le cas du brome, le traitement d'insertion et d'exfoliation favorise la capacité d'adsorption en hydrogène des différents échantillons. Le traitement thermique à 1000 °C semble également améliorer la capacité d'adsorption en hydrogène. Cette constatation jointe à

l'observation précédente qui ne semblait pas démontrer une nette augmentation de la surface spécifique des échantillons après le traitement d'insertion et d'exfoliation nous incite à croire que ce traitement a surtout été un traitement de purification des nanofibres.

6.2.3. Les nanotubes.

Trois laboratoires différents nous ont fourni des échantillons de nanotubes à paroi simple, Carbolex, Carbon Nanotechnologie Incorporated (CNI, anciennement Rice), et un échantillon fourni par un laboratoire de recherche de Séoul en Corée. L'échantillon fourni par la firme Carbolex était sous la forme d'une feuille, tandis que l'échantillon fourni par CNI était très pulvérulent. L'échantillon provenant de Séoul était en fait un mélange de nanofibre et de nanotubes. Les échantillons avaient subi un traitement de purification avant de nous être envoyés. Sur la figure 22, nous avons représenté le spectre de caractérisation RX des nanotubes fournis par la firme Carbolex. Un traitement thermique à 1000 °C, sous pompage, a été appliqué dans l'un des cas. Cette opération a permis de débarrasser les nanotubes de résidus d'acides qui avaient été utilisés pour leur nettoyage. et leur purification. La conséquence en est une meilleure définition de la cristallinité des nanotubes.

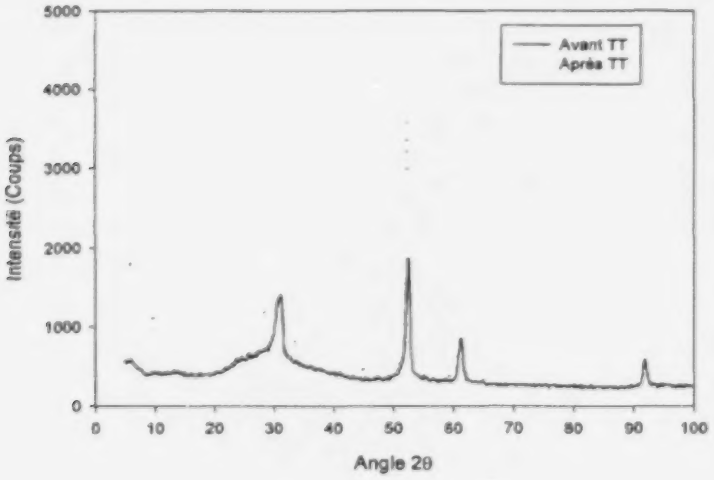


Figure 22. Spectres de diffraction RX des nanotubes Carbolex.

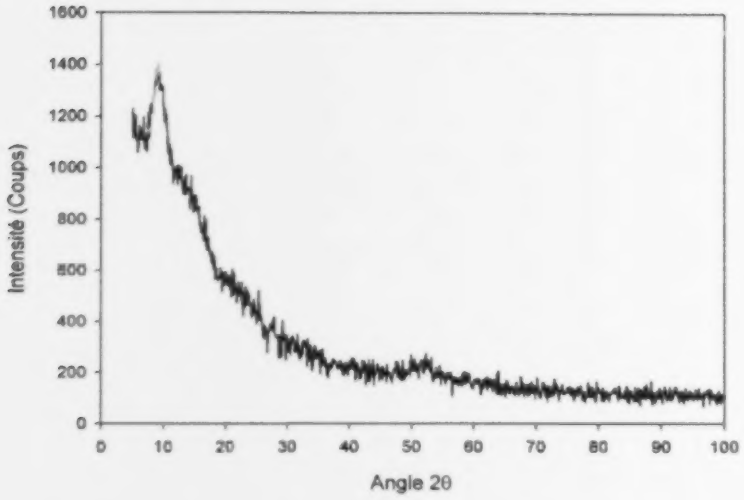


Figure 23. Spectre de diffraction RX des nanotubes CNI.

Le spectre par rayons X de l'échantillon fourni par la firme CNI (figure 23) est tout à fait différent. Le centre de recherche pour la défense de Valcartier a effectué des analyses par SEM et par TGA sur ces deux échantillons, lesquels semblent être surtout constitués de nanotubes. Le spectre par rayons X réalisé sur le troisième échantillon est semblable à un spectre par rayons X de nanofibres.

La détermination de la surface spécifique sur base du modèle BET a également été faite. Dans le cas des nanotubes provenant du laboratoire Carbolex, le traitement thermique à 1000 °C a fait passer la surface spécifique d'une valeur proche de 60 m^2/g à environ 150 m^2/g. Par contre, la surface spécifique des nanotubes provenant du laboratoire CNI est élevée, 500 m^2/g. L'échantillon provenant de Séoul a une surface spécifique proche de 120 m^2/g. Dans tous les cas, les mesures d'expansion volumétrique ont donné une capacité d'adsorption inférieure à 0.05 % en masse pour une pression proche de 10 MPa. Ces valeurs ne correspondent pas aux valeurs réelles de stockage en hydrogène des nanotubes, étant donné la teneur réelle des échantillons en nanotubes et que ceux-ci sont probablement fermés. La prochaine étape consistera à développer une technique pour ouvrir les nanotubes.

P516371.PDF [Page: 55 of 74]

CHAPITRE 7 - CONCLUSION

Les nanofibres de carbone que nous avons étudiées adsorbent moins de 1 % masse à température ambiante et 10.5 MPa. On note qu'ils ont, dans les meilleurs cas, des capacités d'adsorption semblables aux charbons activés. Nos résultats sont par ailleurs confirmés par d'autres laboratoires [15,16], mais restent toutefois plus modestes que ceux avancés antérieurement [3,4,5,7]. D'autre part, nous n'avons pu établir de corrélation entre les capacités d'adsorption des nanofibres et leurs surfaces spécifiques, comme c'est le cas pour les charbons activés. Cependant, nous avons remarqué que le recouvrement d'hydrogène par unité de surface spécifique est généralement plus grand sur les nanofibres que sur les autres types de structures graphitiques. Ces phénomènes pourraient être reliés au diamètre des molécules d'azote, celui-ci étant plus grand que le diamètre de l'hydrogène. Ce dernier gaz pourrait donc s'adsorber sur des parties de la surface du matériau n'étant pas comptabilisées dans le calcul BET [11,14]. De même, le nombre de sites d'adsorption par unité de surface pourrait être plus élevé sur les nanofibres que sur les autres types de matériaux graphitiques étudiés, en raison d'irrégularités de la surface [14]. Il reste néanmoins difficile, d'après les résultats obtenus, de tirer des conclusions sur ces phénomènes microscopiques. Il subsiste donc plusieurs interrogations concernant les propriétés adsorbantes de ces matériaux.

Certains écarts entre les capacités d'adsorption d'hydrogène des nanofibres rapportées dans la littérature s'expliqueraient par des erreurs expérimentales. Certaines de ces erreurs, liées à l'effet de contaminants présents dans l'hydrogène lors des mesures gravimétriques, seraient à l'origine de surévaluations de capacités d'adsorption allant jusqu'à un ordre de magnitude [10,15]. On a noté dans ce cas que des catalyseurs contenus dans les nanofibres et constitués d'éléments alcalins (K, Li) se combinent avec des traces d'eau présentes dans l'hydrogène, simulant ainsi l'adsorption. D'autre part, des erreurs de mesures dues à des systèmes volumétriques, non adaptés à de faibles masses d'échantillons, pourraient aussi être à la base de mesures de capacités d'adsorption élevées. En effet, certaines expériences ont été menées sur de faibles quantités d'échantillons à l'aide de systèmes ayant de grands volumes de mesure et de référence [3, 4]. Ainsi, il subsiste toujours la possibilité de fuites ayant pu se confondre à l'adsorption dans des expériences menées sur des bancs d'essai volumétriques. Cependant, d'autres facteurs, liés à la synthèse de ces matériaux (catalyseurs utilisés, gaz de réaction, etc.) et aux traitements subis par les échantillons avant les mesures (contamination, dégazage, etc.), pourraient également être à l'origine des différents résultats rapportés dans la littérature. Ce dernier point laisse supposer que les capacités d'adsorption des nanofibres de carbone pourraient être améliorées en réunissant les conditions optimales lors de leurs préparations et de leurs manipulations subséquentes. En outre, les propriétés cristallines ainsi que les surfaces spécifiques des matériaux que nous avons étudiées semblent être influencées par la composition des catalyseurs et la présence d'hydrogène lors de leur synthèse.

Nos travaux ont permis de clarifier les conditions expérimentales pour de futures expériences d'adsorption sur les nanostructures de carbone. D'abord, des dégazages *in situ* de ces échantillons à haute température et sous un vide poussé devront être réalisés

préalablement aux expériences d'adsorption. Ces traitements, non nécessaires pour les mesures sur des charbons activés, constitueraient une façon d'optimiser l'adsorption sur les nanotubes de carbone. Ces derniers devraient être dégazés à haute température (>623 K) [37,38] sous des vides de l'ordre de 10^{-6} torr [37] afin que leurs ouvertures soient dégagées. Cela est toutefois difficilement réalisable sur les systèmes volumétriques, lesquels se prêtent peu aux hautes températures et qui, de plus, ne sont pas construits pour atteindre des vides poussés. En fait, l'utilisation de volumes réduits sur un système volumétrique pour accroître sa résolution lors de mesures sur de faibles masses, est incompatible avec les besoins d'un système destiné à atteindre des vides relativement poussés ($<10^{-3}$ torr). Un tel système demande en effet des composantes (valves, tubes, etc.) ayant de larges volumes afin que soit favorisé l'écoulement des molécules du gaz lorsque ce dernier devient raréfié. D'un autre côté, des vides plus poussés et de hautes températures pourraient être obtenus sur un système de type gravimétrique. Remarquons que les mesures gravimétriques et volumétriques sont complémentaires et peuvent avantageusement être comparées de façon à vérifier les erreurs associées aux deux systèmes.

Finalement, les nanotubes de carbone feront certainement l'objet de recherches intenses à l'avenir, ces matériaux ayant apparemment des capacités d'adsorption relativement grandes (>5 % masse). Les expériences sur le sujet devront non seulement porter sur les mesures d'adsorption et de désorption mais aussi sur la préparation, la purification, l'ouverture ainsi que l'activation de ces matériaux. L'influence de leur diamètre et de leur longueur pourrait aussi constituer des aspects importants à étudier.

P516371.PDF [Page: 57 of 74]

CHAPITRE 8 - DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES MÉTHODES DE MESURE

8.1. Introduction

La mesure de l'adsorption d'hydrogène par la méthode volumétrique, telle celle utilisée pour la caractérisation des nanofibres et de quelques échantillons de nanotubes dans le présent rapport, est simple et robuste. Cependant, comme la quantité d'hydrogène adsorbé est proportionnelle à la masse de l'échantillon analysé, celui-ci doit nécessairement occuper une place importante dans le porte-échantillon pour donner une mesure d'adsorption précise. La restriction du volume interne de la cellule de mesure s'accompagne d'une diminution du diamètre des conduits connectés au système de pompage, et servant à amener les différents gaz, hélium ou hydrogène. Des conduits de petit diamètre nuisent à l'efficacité de pompage et l'échantillon ne peut être chauffé in situ qu'à des températures maximales de 300 °C. Pour débarrasser l'échantillon de ses contaminants et éventuellement des groupes fonctionnels qui sont considérés comme des poisons pour l'adsorption de l'hydrogène, un chauffage à plus haute température doit être effectué sous un vide poussé. À l'heure actuelle, ce traitement thermique est appliqué à l'extérieur de la cellule de mesure avec transfert de l'échantillon sous atmosphère d'argon à l'intérieur d'une boîte à gants. Ces manipulations peuvent entraîner une contamination de l'échantillon. Pour remédier à ces problèmes, notre laboratoire consacre beaucoup d'efforts à la mise au point d'autres techniques de mesure capables de déterminer la capacité d'adsorption en hydrogène de très petits échantillons et de leur appliquer des traitements thermiques *in situ*.

8.2. La méthode volumétrique basse pression

Au lieu de déterminer la quantité d'hydrogène et d'hélium introduit dans la cellule de mesure par expansions et mesures successives de la température et pression à l'intérieur du porte-échantillon, il a été décidé de mesurer la quantité de gaz pénétrant dans la cellule de mesure au moyen d'un débitmètre massique capable de contrôler le débit du gaz. Cette approche nous permet de réduire considérablement le volume mort du système de mesure (volume qui n'est pas occupé par l'échantillon) en plus d'avoir une mesure plus précise de la quantité de gaz introduite.

La disposition du système de mesure est la suivante (figure 24). La pièce centrale est un croisillon de type VCR sur lequel viennent se connecter une vanne à soufflet, un transducteur de pression, un débitmètre massique et la cellule de mesure. Le volume interne de ce système est évalué à 12 cm^3. La vanne à soufflet est reliée à une pompe turbo-moléculaire. La plage de pression du transducteur de pression va de 0 à 140 kPa avec une résolution de $1.4.10^{-3}$ kPa et une précision de 0.2 %. Le débitmètre massique a une reproductibilité supérieure à 0.2 % de 5 cm^3/min à fond d'échelle

Avec un tel système, il sera possible de pomper la cellule de mesure jusqu'à atteindre un vide de 10^{-6} Torr et de chauffer en même temps l'échantillon jusqu'une température de 600 °C. Des tests préliminaires ont montré qu'il est possible de mettre en évidence des

variations de volume interne aussi faible que 0.05 cm^3, qui correspondrait à une adsorption en hydrogène de 5 µg.

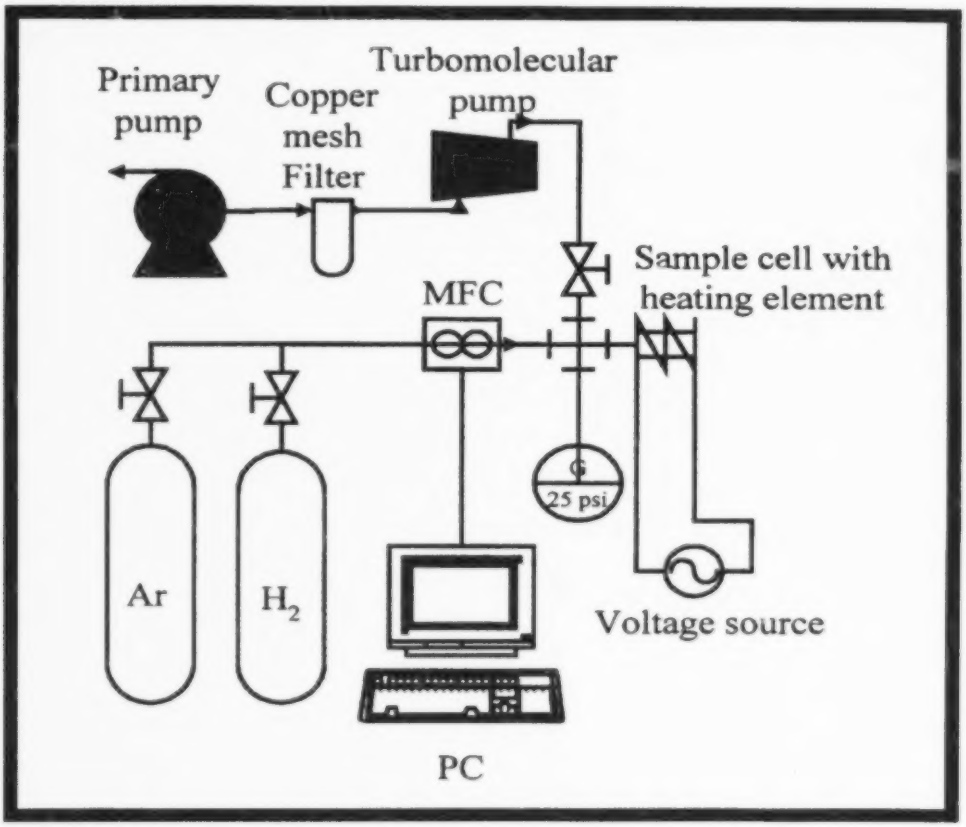


Figure 24. Schéma du banc d'essai pour la méthode volumétrique à basse pression.

Le débitmètre massique mesure des débits d'H_2, d'Ar et d'He, et, en comparant les pentes de remplissage, pression vs temps, à débit constant des différents gaz, il sera possible de calculer de très petites quantités de gaz adsorbé. Ce procédé permettra également de nettoyer l'échantillon par un chauffage *in situ* à haute température et sous vide.

Le calibrage des débitmètres massiques a été fait avec les trois gaz, H_2, He et Ar et les tests de reproductibilité avec ces mêmes gaz sont en phase d'exécution. La majorité des composants destinés à l'assemblage de la cellule de mesure ont été reçus. La cellule de mesure consistera en un porte-échantillon de quartz soutenu par un fil résistif en Nichrome, alliage Ni Cr 80/20. La base de la cellule de mesure est en fait le passage des conducteurs amenant le courant au fil résistif et des fils de thermocouple. Une gaine en téflon autour des conducteurs et un système de fermeture de type Swagelok, mais avec des férules en téflon assurera l'isolation électrique tout en gardant la cellule de mesure étanche. Lors du chauffage de l'échantillon qui se fera sous vide, un ventilateur ou un autre système de refroidissement contrôlera la température de la base de la cellule.

8.3. La méthode microgravimétrique

La méthode gravimétrique fournit une mesure directe de la quantité de gaz adsorbé ou désorbé par enregistrement de la variation de masse de l'échantillon. Deux systèmes sont en cours de développement, l'un est doté d'une microbalance de type Cahn d'une

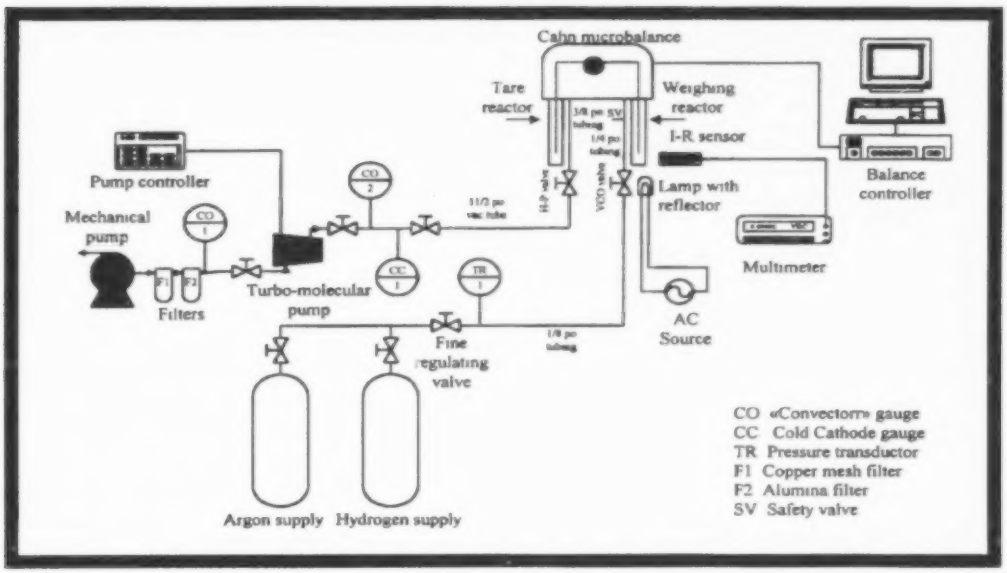


Figure 25. Schéma du montage expérimental utilisant une microbalance.

sensibilité de 1 µg opérant dans une plage de pression qui va de 1.10^{-3} à 760 Torr, l'autre est également dotée d'une balance de type Cahn, mais avec une sensibilité de 10 µg et opérant dans une plage de pression qui va de 5.5 10^{-5} Torr jusque 10 MPa (fig. 25). La difficulté dans la mise au point d'un tel système de caractérisation provient de la sensibilité de la balance au flux de gaz circulant près du porte-échantillon et aux variations de température provenant des gradients thermiques.

Le chauffage de l'échantillon (fig. 26) a demandé une longue mise au point. Comme le chauffage doit se faire de l'extérieur, le premier problème à solutionner a été de trouver un système d'éclairage dans le visible et dans l'infrarouge avec focalisation sur l'échantillon qui soit suffisamment énergétique. Les composants de ce système de chauffage sont une lampe halogène de 250 W montée au premier foyer d'un miroir ellipsoïdal en aluminium. Ces éléments se trouvent à l'intérieur d'un cylindre d'acier pour éviter toute interférence avec la mesure de la température faite par un détecteur. Un ventilateur assure le refroidissement du système. Le deuxième problème à solutionner a été de mesurer la température de l'échantillon avec précision à partir de l'extérieur de la cellule de mesure. La prise de la température se fait avec un photo détecteur et pour que le signal enregistré par le photo détecteur corresponde bien à celui de l'échantillon, un système d'ouverture et de fermeture de volets (shutter) devant la lampe et le détecteur a été développé (fig. 26). L'activation de l'ouverture des volets se fait avec un contrôleur de telle manière que le volet devant la lampe se ferme quelques centièmes de secondes

avant que ne s'ouvre le volet devant le photo détecteur pour éviter toute influence de la lampe sur le signal enregistré par le détecteur. Le volet situé devant le détecteur est un volet conventionnel de caméra, mais dans le cas du volet situé devant la lampe, il a été nécessaire d'utiliser un matériau capable de résister à des variations de températures importantes dans un court laps de temps. Le calibrage du détecteur de température s'est fait en enregistrant la température de fusion du zinc pur, 419.5 °C, et du plomb pur, 327 °C.

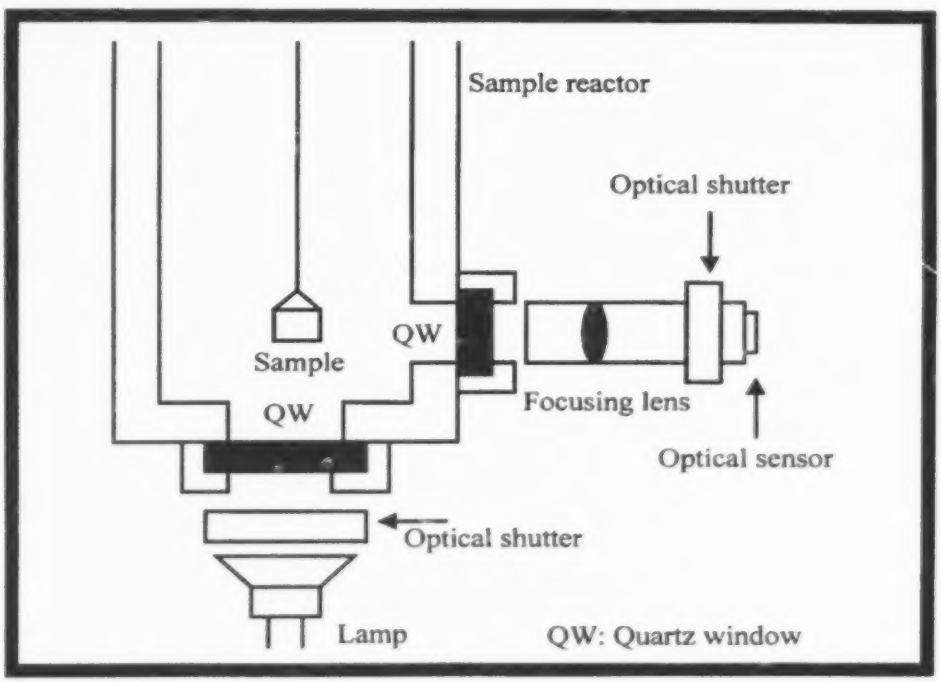


Figure 26. Schéma montrant le chauffage externe de l'échantillon et la prise de température optique.

Le premier matériau utilisé dans la fabrication du porte-échantillon était le quartz. Le chauffage de l'échantillon se faisait alors localement et non pas de manière homogène, et le matériau chauffé, en l'occurrence une poudre poreuse, avait tendance à sauter hors du porte-échantillon à cause du phénomène de dégazage. Le choix s'est alors porté sur un porte-échantillon en aluminium recouvert d'une peinture noire résistante à une température de 815 °C pour assurer un chauffage homogène.

Une température maximale proche de 650 °C a ainsi été atteinte, et il est prévu pour les tests de chauffer les échantillons à une température de 600 °C sous vide. Ce système de chauffage est en cours de montage sur le système gravimétrique basse pression et sera également monté sur le système gravimétrique haute pression.
La balance utilisée pour le système de mesure gravimétrique haute pression s'est révélée défectueuse et a été retournée chez le fabricant pour réparations pendant plusieurs mois.

P516371.PDF [Page: 61 of 74]

Celle-ci est de retour au laboratoire depuis la mi-septembre. Le système de pompage comportant une pompe turbo moléculaire a été assemblé et un vide de 5.10^{-6} Torr a été atteint. Un logiciel a été conçu, qui permet une lecture simultanée de la masse, pression et température.

RÉFÉRENCES

[1] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Klang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* 1997; 386 : 377-379.

[2] A.C. Dillon, T. Gennett, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben, Carbon nanotubes materials for hydrogen storage. Proceedings of the *1999 DOE/NREL Hydrogen Program Review*.

[3] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, Hydrogen storage in graphite nanofibers, *Physical Chemistry B* 1998; 102 (22) : 4253-4256.

[4] C. Park, P.E. Anderson, A. Chambers, C.D. Tan, R. Hidalgo, N.M. Rodriguez, Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers, *Journal of Physical Chemistry B* 1999; 103 (48) : 10572-10581.

[5] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, High H_2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures, *Science* 1999; 285 : 91-93.

[6] X.B. Wu, P. Chen, J. Lin, K.L. Tan, Hydrogen uptake by carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy* 2000; 25 : 261-265.

[7] B.K. Gupta, O.N. Srivastava, Synthesis and hydrogenation behavior of graphitic nanofibers, *International Journal of Hydrogen Energy* 2000; 25 : 825-830.

[8] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science* 1999; 286 : 1127-1129.

[9] M.S. Dresselhaus, K.A. Williams, P.C. Eklund, Hydrogen adsorption in carbon materials, *MRS Bulletin* Nov. 1999, 45-50.

[10] Ralph T. Yang, Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited, *Carbon* 2000; 38 : 623-641.

[11] R. Strobel, L. Jörissen, T. Schliermann, V. Trap, W. Shütz, K. Bohmhammel, G. Wolf, J. Garche, Hydrogen adsorption in carbon materials, *Journal of Power Sources* 1999; 84 : 221-224.

[12] Y.Y. Fan, B. Liao, M. Liu, Y.L. Wei, M.Q. Lu, H.M. Cheng, Hydrogen uptake in vapor grown carbon nanofibers, *Carbon* 1999; 37 : 1649-1652.

[13] R. Chahine, T.K. Bose, Low-pressure adsorption storage of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 1994; 19 (2) : 161-164.

[14] C.C. Ahn, Y. Ye, B.V. Ratnakumar, C. Witham, R.C. Bowman Jr, B. Fultz, Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers, *Applied Physics Letters* 1998; 73 (23) : 3378-3380.

[15] F.E. Pinkerton, B.G. Wicke, C.H. Olke, G.G. Tibbets, G.P. Meisner, M.S. Meyer, J.F. Herbst, Thermogravimetric measurement of hydrogen storage in carbon-based materials: promise and pitfalls, Article pour la *10e Conférence canadienne sur l'hydrogène*, Québec, Canada, 28-31 mai 2000.

[16] Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* 1999; 74 (16) : 2307-2309.

[17] J. Oscik, Adsorption, Ellis Horwood Ltd., (1982).

[18] R. Okambawa, H. Benaddi, J.-M. St-Arnaud, T. K. Bose, Gas-solid interaction and the virial description of the adsorption of methane on steam-activated carbon, *Langmuir* 2000; 16 (3) : 1163-1166.

[19] G. Stan, M. W. Cole, Hydrogen adsorption in nanotubes, *Journal of Low Temperature Physics* 1998; 110 (112) : 539-544.

[20] G. Stan, M. W. Cole, Low coverage adsorption in cylindrical pores, *Surface Science* 1998;395:280-291.

[21] L-H Lee and contributors, Fundamentals of Adhesion, *Plenum Press*, New York and London, (1991).

[22] F.C. Tompkins, Chemisorption of Gases on Metals, *Academic Press*, London, (1978).

[23] Gordon M. Barrow, Physical Chemistry 6th edition, The McGraw-Hill Companies, Inc. (1996).

[24] NIST Standard Reference Database 12, Version 4, Beta 1-Thermodynamics and Transport Properties of Fluids.

[25] R. Chahine and T.K. Bose, Characterization of adsorbents for hydrogen storage, Proceeding for the *11th World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, Germany, 23-28 June 1996.

[26] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 4th ed., John Wiley and Sons, New York, (1971).

[27] R. Terry K. Baker, Synthesis, properties and applications of graphite nanofibers, http://itri.loyola.edu/nano/us_r_n_d/09_03.htm

[28] Q. Wang, K. Johnson, Computer Simulations of Hydrogen Adsorption on Graphite Nanofibers, *Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103 (2) : 277-281.

[29] P. Bénard, R. Chahine, Modeling of hydrogen adsorption on activated carbon over the 77K to 273K range, Article de conférence.

[30] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity 2nd ed., *Academic Press*, (1982).

[31] W.F. Brunner Jr, T.H. Batzer, Practical Vacuum Techniques, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, (1974).

[32] P. Bénard, R. Chahine, Modeling of high pressure adsorption isotherms above the critical temperature on microporous adsorbents: application to methane, *Langmuir* 1997; 13 (4): 808-813.

[33] E.L. Fuller, J.A. Poulis, A.W. Czanderna, E. Robens, Volumetric and gravimetric methods of determining monolayer capacities, *Thermochimica Acta* 1979; 29 : 315-318.

[34] Richard I. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wile and Sons, New York, 1996.

[35] A.C. Dillon, T. Gennett, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben, Carbon nanotube materials for hydrogen storage, Proceedings of the *2000 DOE/NREL Hydrogen Program Review*.

[36] S. Orimo, G. Majer, T. Fukunaga, A. Zuttel, L. Schlapbach, H. Fujii, Hydrogen in the mechanically prepared nanostructure graphite, *Applied Physics Letters* 1999; 75 (20) : 3093-3095.

[37] Keith Williams (Carbolex Co.), Communication privée.

[38] A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates, J. Liu, R.E. Smalley, Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports, *Chemical Physics Letters* 2000; 321 : 292-296.

[39] G. Stan, M.J. Bojan, S. Curtarolo, S. Gatica, M.W. Cole, Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes, *Physical Review B* 2000; 62 (3) : 2173-2180.

Annexe 1 - Évaluation de l'adsorption selon l'approche volumétrique

Considérons un système constitué d'un volume V_r contenant n moles de gaz ainsi qu'un volume V_m mis sous vide. Une détente du gaz contenu dans V_r vers V_m provoquera une variation du nombre de moles de gaz dans V_r égale au nombre total de moles $n_{m,T}(1)$ envoyé dans V_m, on peut donc écrire

$$n_{m,T}(1) = \Delta n_1 = n'_{r,1} - n^f_{r,1} \tag{1}$$

Si V_m est le volume libre d'une cellule de mesure contenant un adsorbant, alors une partie du gaz se trouvant dans ce volume sera alors adsorbée tandis qu'une autre restera à l'état gazeux. Le nombre total de moles dans V_m peut donc s'écrire comme

$$\Delta n_1 = n_a(1) + n_g(1), \tag{2}$$

où n_a et n_g sont respectivement les nombres de moles adsorbées et en phase gazeuse. Il s'en suit une quantité de gaz adsorbée après une expansion s'exprimant telle

$$n_a(1) = \Delta n_1 - n_g(1) \tag{3}$$

Si, par la suite, le contact entre les volumes V_r et V_m est fermé et du gaz est introduit de nouveau dans V_r, alors une seconde détente vers le volume V_m fera varier le nombre de moles dans V_r comme

$$\Delta n_2 = n'_{r,2} - n^f_{r,2_r} \tag{4}$$

Cette quantité de gaz s'ajoutera au gaz déjà contenu dans le volume V_m et le nombre total de moles de gaz $n_T(2)$ dans ce volume est maintenant

$$n_{m,T}(2) = \Delta n_1 + \Delta n_2 \tag{5}$$

Le nombre total de moles de gaz adsorbées après cette deuxième expansion est maintenant

$$n_a(2) = \Delta n_1 + \Delta n_2 - n_g(2) \tag{6}$$

De la même manière, le nombre de moles adsorbées après un nombre k de détentes peut s'exprimer d'une façon générale comme

$$n_a(k) = \Delta n_1 + \Delta n_2 + \ldots + \Delta n_j - n_g(k) = \sum_j^k \Delta n_j - n_g(k) \tag{7}$$

D'autre part, le nombre de moles de gaz pouvant être déterminé à partir d'une mesure de densité $\rho(P, T)$ et d'une connaissance des volumes V_m et V_r, on peut donc écrire

$$n_a(k) = \sum_{j}^{k} (\rho^{i}_{r,j} - \rho^{f}_{r,j}) V_r - \rho^{f}_{m,j} V_m \tag{8}$$

On remarque que la quantité $\sum_{j}^{k} (\rho^{i}_{r,j} - \rho^{f}_{r,j}) V_r$ correspond au nombre de moles en phase gazeuse qu'on retrouverait après une expansion dans un volume V_m sans adsorption tandis que le terme $\rho^{f}_{m,j} V_m$ correspond au nombre de moles en phase gazeuse qu'on retrouve après une expansion dans un volume V_m avec adsorption.

Finalement, cette relation peut s'exprimer sous une forme récurrente en combinant les relations suivantes issues de (7)

$$n_a(j) = \Delta n_1 + \Delta n_2 + \ldots + \Delta n_j - n_g(j) \tag{9}$$

et

$$n_a(j-1) = \Delta n_1 + \Delta n_2 + \ldots + \Delta n_{j-1} - n_g(j-1) \tag{10}$$

La relation (10) pouvant s'écrire telle

$$\Delta n_1 + \Delta n_2 + \ldots + \Delta n_{j-1} = n_a(j-1) + n_g(j-1) \tag{11}$$

substituant cette dernière expression dans (9), on obtient le nombre de moles adsorbées après un nombre j d'expansions

$$n_a(j) = n_a(j-1) + n_g(j-1) + \Delta n_j - n_g(j)$$

ou plus explicitement

$$n_a(j) = n_a(j-1) + (\rho^{i}_{r,j} - \rho^{f}_{r,j}) V_r + (\rho_{m,j-1} - \rho_{m,j}) V_m \tag{12}$$

Ce qui correspond à la relation (10) du chapitre 5.

Annexe 2 - Influence des dimensions des volumes de mesure et de référence sur la sensibilité d'un système volumétrique

Lorsqu'un gaz à l'intérieur d'un volume fermé V est mis en présence d'un matériau adsorbant une quantité Δn de gaz, alors le nombre de moles résiduelles en phase gazeuse après adsorption peut s'écrire comme

$$\rho_f V = \rho_i V - \Delta n\,, \tag{1}$$

où ρ_i et ρ_f sont les densités initiales et finales (après adsorption) de la phase gazeuse. En outre, cette relation peut s'écrire telle

$$\Delta\rho = -\frac{\Delta n}{V}. \tag{2}$$

Lorsque la température et le volume sont constants, la variation de la densité de la phase gazeuse est proportionnelle à une variation de pression :

$$\Delta\rho = -\frac{\Delta n}{V} \propto \Delta P\,. \tag{3}$$

Dans le cas limite où $V \to \infty$, alors $\Delta P \to 0$: la chute de pression n'est pas observable. Ainsi, une minimisation du volume V constitue une façon de maximiser la chute de pression associée à l'adsorption d'une partie de la phase gazeuse.

Exemple numérique

Le Tableau suivant illustre l'influence des dimensions du volume sur la précision de la lecture de la chute de pression. Trois volumes différents sont considérés. La température et la pression initiale sont fixées à 300K et 7.5 MPa respectivement, ce qui correspond à une densité d'hydrogène gazeux de 2.9×10^{-3} mole ml^{-1} . On suppose un échantillon typique de 0.2 g adsorbant 1 % masse d'hydrogène à température constante, soit $\cong 9.9\times10^{-4}$ mole. Notons que l'incertitude sur la jauge est de 7×10^{-3} MPa.

V (ml)	ΔP Adsorption (MPa)	Erreur de la jauge (MPa)	% Erreur sur lecture de ΔP
20	0.13	0.007	5.4
60	0.044	0.007	16
180	0.014	0.007	50

Ceci n'est qu'un exemple à titre indicatif. Lorsque l'échantillon adsorbe davantage, le pourcentage d'erreur sur la lecture de pression diminue.

Annexe 3 - Étalonnage des volumes de mesure et de référence du système 0 - 12 MPa

Les densités d'un gaz avant et après une expansion d'un volume V_r à un volume V_m sont reliées par la relation

$$\rho_i(P,T)V_r = \rho_f(P,T)(V_r + V_m), \tag{1}$$

où les indices i et f réfèrent aux conditions initiales et finales respectivement. Dans le cas où les volumes V_r et V_m sont inconnus, il est possible de les déterminer en faisant varier l'un ou l'autre d'une quantité connue et en utilisant les données d'expansion correspondant, de façon à obtenir un système de deux équations à deux inconnues. Ainsi, en diminuant le volume de mesure d'une quantité connue κ, on a

$$\rho_i' V_r = \rho_f' V(V_r + V_m - \kappa), \tag{2}$$

dans le cas présent, κ correspond au volume déterminé d'une pastille d'acier inoxydable insérée dans le volume de mesure.

Les relations (1-2) peuvent maintenant être réécrites telles

$$V_r = c(V_r + V_m) \tag{3}$$

et

$$V_r = c'(V_r + V_m - \kappa), \tag{4}$$

où

$$c' = \frac{\rho_f'}{\rho_i'} \qquad \text{et} \qquad c = \frac{\rho_f}{\rho_i}.$$

Les relations (3) et (4) constituent un système de deux équations à deux inconnues dont les solutions sont

$$V_r = \frac{c'\kappa}{c'/c - 1} \tag{5}$$

et

$$V_m = \frac{(1-c)\kappa}{1 - c/c'}. \tag{6}$$

Ce sont les relations utilisées pour l'étalonnage des volumes de mesure et de référence du système 0 – 12 MPa.

P516371.PDF [Page: 69 of 74]

Annexe 4 - Incertitudes des instruments de mesure

Tableau 6. Les erreurs des instruments de mesure utilisés dans le système 0 - 3 MPa.

Instrument	Incertitude
Transducteur de pression	0.05 % de la pleine échelle (500 psi) soit 0.002 MPa
Thermocouples (Type T)	1°C ou 0.25 % pour T>0°C et 1°C ou 1.5 % pour T<0°C
Thermomètre au mercure	±0.1°C (plus petite division)
Volume de référence	±0.04 ml (lecture sur échelle graduée)
Masse de l'échantillon	±0.00005 g

Tableau 7. Les erreurs des instruments de mesure utilisés dans le système 0 - 12 MPa

Instrument	Incertitude
Afficheur RTD	0.05 % lecture+0.2°C
Sonde RTD	0°C, ± 0.1°C ; 100°C, ±0. 25°C
Transducteur de pression	0.05 % de la pleine échelle (2000 psi), soit ±0.007 MPa
Balance	±0.00005 g

Annexe 5 - Le modèle de Ono-Kondo

Le modèle d'Ono-Kondo permet de simuler le profil de densité des molécules adsorbées localement en interaction sur un réseau hexagonal représentant un plan de graphite. Il permet entre autres de simuler l'adsorption de l'hydrogène et du méthane sur un charbon activé (AX-21) en fonction de la pression et de la température. Les équations d'Ono-Kondo peuvent être formulées [29] telles

$$\ln\left(\frac{x_k(1-x_b)}{x_b(1-x_k)}\right)+\frac{z_0E}{kT}(x_k-x_b)+\frac{z_2E}{kT}(x_{k+1}-2x_k+x_{k-1})=0. \qquad (1)$$

Prenant les conditions aux frontières suivantes :

$$x_1 = x_M, \qquad (2)$$

on obtient

$$\ln\left(\frac{x_1(1-x_b)}{x_b(1-x_1)}\right)+\frac{E_A}{kT}+\frac{E}{kT}(z_1x_1-z_2x_2+z_0x_b)=0. \qquad (3)$$

Lorsque les interactions entre molécules sont négligées (E=0), la résolution des relations (1-3) donne

$$N_0 = 2C\frac{x_b(1-x_b)(1-\exp(E_A/kT)}{x_b+(1-x_b)\exp(E_A/kT)}. \qquad (4)$$

où N_0 correspond au nombre de moles adsorbées dans le cas où il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées.

Annexe 6 - Exemple de calcul – résolution du système 0 - 12 MPa

Dans cet exemple, les relations développées pour calculer l'adsorption selon la méthode volumétrique sont employées dans le cas particulier où des expansions ont été effectuées sur un volume de mesure *vide* (sans adsorption). On évalue de cette façon la résolution du système.

Grandeur du volume de référence utilisé : 13.53 ml

1) Détermination du volume de mesure

Données d'expansion (hélium)

P_i (psi)	T_i (K)	P_f (psi)	T_f (K)	ρ_i (moles ml^{-1})	ρ_f (moles ml^{-1})
450	292.9	278	292.9	0.001257	0.000779

Le volume de mesure est calculé selon la relation (11)

$$V_m = \frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_f} \times V_r ,$$

ce qui donne

$$V_m = \frac{0.001257 - 0.000779}{0.000779} \times 13.53 = 8.298 \text{ ml.}$$

2) Calcul de la résolution

Données de la première expansion (hydrogène)

P_i (psi)	T_i (K)	P_f (psi)	T_f (K)	ρ_i (moles ml^{-1})	ρ_f (moles ml^{-1})
1823	292.7	1100	292.8	0.004793	0.002975

Le nombre de moles d'hydrogène mesuré après cette première expansion est donné par la relation (9)

$$n_a = (\rho_i - \rho_f) \times V_r - \rho_f \times V_m ,$$

ce qui donne

$$n_a = (0.004793 - 0.002975) \times 13.53 - 0.002975 \times 8.298 = -0.0001 \text{ mole.}$$

Cette valeur correspond à environ -0.2 mg d'hydrogène.

Données des conditions avant et après la fermeture de la valve d'expansion

P_i (psi)	P_f (psi)	T (K)	ρ_i (moles ml^{-1})	ρ_f (moles ml^{-1})
1100	1111	292.8	0.002975	0.003006

Suite à la fermeture de la valve, on observe une augmentation de la pression dans le volume de référence où se situe la jauge. Cette hausse est causée par une augmentation du nombre de moles de gaz dans le volume de référence égale à

$$n_s = (\rho_i - \rho_f) \times V_r ,$$

soit

$$n_s = (0.002975 - 0.003006) \times 13.53 = 0.000416 \text{ mole.}$$

Cette quantité de gaz est chassée du volume de mesure et doit être soustraite du nombre total de moles envoyées vers le volume de mesure après la seconde expansion.

Données de la seconde expansion

P_i (psi)	T_i (K)	P_f (psi)	Tf(K)	ρ_i (moles ml^{-1})	ρ_f (moles ml^{-1})
1839	293.0	1554	295.6	0.004825	0.004097

Le nombre de moles mesuré après cette seconde expansion est donné par la relation

$$n_a(2) = \{(\rho_i - \rho_f) \times V_r\}_{\text{Première expansion}} + \{(\rho_i - \rho_f) \times V_r\}_{\text{Seconde expansion}} - \{\rho_f \times V_m\}_{\text{Seconde expansion}} - n_s$$ qui se traduit par

$$n_a(2) = \{0.004793 - 0.002975 \times 13.53\}_{\text{Première expansion}} + \{(0.004825 - 0.004097) \times 13.53\}_{\text{Seconde expansion}} - \{0.004097 \times 8.298\}_{\text{Seconde expansion}} - 0.000416 ,$$

soit = 0.00002 mole d'hydrogène.

Ceci équivaut à environ à 0.04 mg d'hydrogène. En présence d'une certaine quantité d'adsorbant, on calcule la quantité de gaz adsorbée suivant cette même procédure.

Annexe 7 - Énergies et portées des interactions

Tableau 8. Caractéristiques des types de liaisons, d'après [21].

Type de liaisons	Portée (nm)	Énergie (kJ mole^{-1})
I. Chimiques		
a) ionique	0.15 - 0.24	335 - 1050
b) hydrogène	0.26 - 0.30†	8.02 - 42†
c) covalente	0.15 - 0.24	63 - 920
d) métallique	0.26 - 0.30	110 - 350
II. Physiques		
a) London	†	4.0 - 42
b) dipôle - dipôle	†	4.0 - 21
c) dipôle induit - dipôle	†	~2.0

†portée indéfinie